

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 971 487**

51 Int. Cl.:

**C21C 1/02** (2006.01)

**C21C 7/00** (2006.01)

**C21C 7/064** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.05.2020 PCT/EP2020/064008**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2020 WO20239554**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2020 E 20726140 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2024 EP 3976837**

54 Título: **Dispositivo y método para la desulfuración continua de metal líquido caliente**

30 Prioridad:

**24.05.2019 EP 19176486**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**05.06.2024**

73 Titular/es:

**TATA STEEL NEDERLAND TECHNOLOGY B.V.  
(100.0%)  
Wenckebachstraat 1  
1951 JZ Velsen-Noord, NL**

72 Inventor/es:

**EMAMI, ALI;  
SCHRAMA, FRANK, NICOLAAS, HERMANUS y  
VAN BOGGELEN, JOHAN, WILLEM, KOENRAAD**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 971 487 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**

Dispositivo y método para la desulfuración continua de metal líquido caliente

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a un dispositivo y método para la desulfuración continua de metal caliente líquido.

10 Antecedentes de la invención

Hoy en día, aproximadamente dos tercios del acero del mundo se producen mediante la ruta integrada de alto horno y horno de oxígeno básico (BF-BOF). En este proceso, el mineral de hierro se reduce principalmente mediante coque en el alto horno (BF). Este coque también produce el calor necesario al reaccionar con el oxígeno disponible (del soplado caliente y del FeO). El hierro líquido (también conocido como arrabio) que sale del BF contiene impurezas, que deben eliminarse más adelante en el proceso. En el pretratamiento con hierro líquido se elimina la mayor parte del azufre (y a veces también el silicio y el fósforo). Luego, el líquido se carga en el horno o convertidor de oxígeno básico, junto con la chatarra, donde se oxida soplando oxígeno puro sobre la masa fundida y se elimina la mayor parte del carbono, el silicio (restante) y el fósforo. El acero líquido producido se extrae del convertidor y se envía al tratamiento de cuchara de metalurgia secundaria (SM) antes de ser fundido. Aquí se eliminan las impurezas restantes y se añaden elementos de aleación y desoxidantes. Cuando el acero tiene la composición química deseada, se funde hasta obtener acero sólido. La Figura 1 ofrece una descripción esquemática del proceso de fabricación de acero BF-BOF. Una de las impurezas no deseadas mencionadas anteriormente en el proceso de fabricación del acero es el azufre. En muchos casos el azufre aumenta la fragilidad del acero y disminuye la soldabilidad y la resistencia a la corrosión. Por lo tanto, es necesario eliminar el azufre, normalmente por debajo del 0.015 % en peso, pero cada vez más hasta niveles por debajo del 0.005 % en peso. La principal fuente de azufre en el proceso de fabricación de acero BF-BOF proviene del coque. Aunque aproximadamente el 40 % del azufre del carbón se elimina en el proceso de coquización, los niveles típicos de azufre en el coque se mantienen en torno al 0.5 %. El mineral de hierro contiene normalmente un 0.01 % de azufre y es sólo una fuente menor de azufre en el proceso de fabricación de acero. En el proceso de fabricación de acero BF-BOF hay cuatro pasos en los que se puede eliminar el azufre:

- 30 – proceso BF;
- pretratamiento con hierro líquido;
- 35 – proceso de conversión;
- Tratamiento con cuchara SM.

En el otro proceso principal de fabricación de acero, el proceso del horno de arco eléctrico (EAF) (utilizado para el 30 % de la producción mundial de acero), los tipos de chatarra utilizados en el proceso se seleccionan para controlar la concentración de azufre del acero líquido. Los procesos de tratamiento de cuchara SM son comparables tanto para la fabricación de acero BF-BOF como para EAF y, por lo tanto, si fuera necesario, podría llevarse a cabo la eliminación del azufre. Sin embargo, la eliminación de azufre es un problema menor en el proceso EAF, ya que sus materias primas (chatarra y/o hierro reducido directamente) contienen menos azufre que las materias primas del proceso BF-BOF (mineral de hierro, coque y carbón). En el proceso BOF, aproximadamente el 30 % de la carga en el convertidor consiste en chatarra que contribuye al contenido de azufre del metal líquido en el convertidor (Schrama et al., "Sulphur removal in ironmaking and oxygen steelmaking", Ironmaking & Steelmaking, Volumen 44-5, págs. 333-343 (2017)).

Un proceso alternativo de fabricación de hierro es el proceso de fabricación de hierro Hlsarna®. Este es un proceso de reducción directa de hierro para la fabricación de hierro en el que el mineral de hierro se procesa casi directamente para obtener metal caliente (hierro líquido). El proceso combina dos unidades de proceso, el Horno Convertidor Ciclón (CCF) para la fusión y pre-reducción del mineral y un Recipiente de Reducción por Fundición (SRV) donde tiene lugar la etapa final de reducción a hierro líquido. El proceso no requiere la fabricación de aglomerados de mineral de hierro, como pellets y sinterizados, ni la producción de coque, necesarios para el proceso de alto horno. Sin estas etapas, el proceso Hlsarna es más eficiente energéticamente y tiene una huella de carbono menor que los procesos tradicionales de fabricación de hierro. Dado que este proceso utiliza materias primas similares a las del proceso BF-BOF (mineral de hierro, coque y carbón), se esperaría que la demanda de eliminación de azufre del metal caliente fuera similar. Sin embargo, aunque las cantidades de azufre de entrada son comparables en BF y Hlsarna, los niveles de azufre en el metal caliente Hlsarna son típicamente más altos que los del metal caliente BF. Esto se debe a un ambiente más reductor en la cámara de reacción en el proceso Hlsarna.

Composición típica en % en peso para metal caliente Hlsarna y BF

	Hlsarna		Alto horno	
	mín.	máx.	mín.	máx.

C	3.5	4.6	4.4	4.7
Si	0.003	0.171	0.18	1.2
S	0.05	0.29	0.004	0.092
P	0.011	0.082	0.059	0.084
Mn	0.015	0.225	0.25	0.45

5 La desulfuración del hierro líquido se puede lograr añadiendo compuestos reactivos al hierro líquido, como cal, carburo de calcio y magnesio. La cal se puede utilizar en cualquiera de las cuatro etapas del proceso de fabricación de acero. El magnesio normalmente no se utiliza en el tratamiento con cuchara SM, sino sólo para el pretratamiento con hierro líquido (Schrama et al., *Steelmaking, Ironmaking & Steelmaking*, Volumen 44-5, págs. 333-343 (2017)).

10 El hierro líquido del proceso BF o Hlsarna normalmente contiene hasta un 0.03 % de azufre para el proceso BF y entre un 0.05 y un 0.015 % para el proceso Hlsarna. En caso de utilizar carbón, coque o mineral de hierro con alto contenido de azufre, puede ser incluso mayor. En el caso de aceros de alta calidad, un contenido de azufre inferior al 0.005 % es bastante típico hoy en día, y la tendencia es hacia valores cada vez más bajos.

15 El metal caliente del alto horno se transporta a la planta siderúrgica en los llamados vagones torpederos. En la planta siderúrgica, el vagón torpedero se vacía en una cuchara. En estos casos se realiza la desulfuración. Para esta desulfuración se utilizan varios diseños, como el reactor Kanbara (KR). Documentos de la técnica anterior JPH05-171239, JPS60-35408, US2577764, JPS58-217618 y US3715202 divulgan varios métodos de pretratamiento de hierro líquido y reactores de desulfuración con diferentes configuraciones. Otro documento US4808219 divulga un aparato que comprende dos recipientes conectados por un tubo para tratar metales fundidos. Otro documento de patente GB1179926 divulga un método para procesar un material líquido o granular con un gas en un sistema cerrado que comprende al menos dos cámaras. El método permite que el material circule a través de un conducto de circulación. 20 Después del tratamiento del hierro líquido en este reactor, el hierro líquido desulfurado se puede vaciar en el convertidor del BOF para su posterior procesamiento.

25 La naturaleza de este proceso que se utiliza en toda la industria del acero es que cada cuchara puede tener un contenido de azufre, temperatura o composición general diferente debido al proceso por lotes.

El transporte de cucharas llenas de hierro líquido a través de la fábrica también es una fuente de riesgos potenciales para la seguridad y pérdida de producción, ya que cada transporte conlleva riesgos de derrames, riesgos para el personal y riesgos de alteraciones del proceso.

30 **Objetivos de la invención**

Un objeto de la invención es proporcionar un dispositivo y un método para la desulfuración continua de hierro líquido.

35 También es un objeto de la invención proporcionar un dispositivo que permita producir hierro líquido desulfurado con un contenido de azufre constante.

También es un objeto de la invención proporcionar un dispositivo que permita producir hierro líquido desulfurado con un menor riesgo de derrame, riesgo para el personal y riesgo de alteraciones del proceso.

40 También es un objeto de la invención proporcionar un dispositivo que permita producir hierro líquido desulfurado con menos piezas móviles en el dispositivo.

**Descripción de la invención**

45 Tal como se utiliza en el presente documento, el significado de “un”, “una” o “el” incluye referencias en singular y plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

50 Tal como se utiliza en el presente documento, el término “hierro líquido” pretende significar el hierro líquido resultante de un proceso de fabricación de hierro en un alto horno, horno de arco eléctrico o de un proceso directo de fabricación de hierro.

55 Tal como se utiliza en el presente documento, el término “hierro líquido desulfurado” pretende significar hierro líquido en diversas etapas de desulfuración entre el hierro líquido (pero sin incluir el hierro líquido) y el hierro líquido completamente desulfurado, es decir, el grado de desulfuración >0 % y hasta e incluyendo 100 %. Cabe señalar que este hierro líquido completamente desulfurado normalmente no se puede lograr, aunque se obtienen valores inferiores a 0.001 % en peso de S en hierro líquido desulfurado después de comenzar desde (típicamente) 0.03 % en peso de S, que es un grado de desulfuración de aproximadamente 97 %.

60 Tal como se utiliza en el presente documento, el término “una pluralidad” significa dos (2) o más.

Tal como se utiliza en el presente documento, la frase "un dispositivo que consta de una pluralidad de reactores (A, B,...)" pretende abarcar un dispositivo que consta de dos (A, B) o más reactores, por ejemplo tres (A, B, C) o cuatro (A, B, C, D), etc.

5 Uno o más de los objetos se obtienen mediante el dispositivo para la desulfuración de hierro líquido que comprende un reactor de desulfuración (A) o una pluralidad de reactores de desulfuración consecutivos (A, B,...), en el que el reactor o los reactores de desulfuración comprenden cada uno una sección (3) de entrada para recibir hierro (2) líquido de los medios (1) de producción de hierro líquido o del reactor de desulfuración (A) inmediatamente anterior al reactor de desulfuración posterior (B), y una sección (4) de reacción para eliminar el azufre del líquido hierro, en el que la  
10 sección (3) de entrada y la sección (4) de reacción en los reactores de desulfuración actúan como recipientes comunicantes, en el que se proporciona un pasaje (5) entre la sección (3) de entrada y la sección (4) de reacción para permitir, en uso, el hierro líquido fluye desde la sección (3) de entrada a la sección de reacción, en el que se proporcionan medios de suministro para el hierro líquido al primer o único reactor de desulfuración (A) en la sección de entrada, y en el que los medios (11) para introducir reactivos en el hierro líquido en la sección de reacción o en la  
15 sección de entrada y en el que los medios (11) para introducir reactivos en el hierro líquido comprenden una lanza sumergida, y en el que se proporciona una salida (8) en la sección (4) de reacción, preferiblemente en o cerca de la parte superior de la sección (4) de reacción, para permitir que el hierro líquido desulfurado salga de la sección (4) de reacción, y en el que

20 (i) se proporciona un pasaje (13) de retorno entre la sección (4) de reacción de un reactor de desulfuración (A) y la sección (3) de entrada de dicho reactor de desulfuración (A), y/o

(ii) en el que se proporciona un pasaje (13) de retorno entre el primer y el segundo reactor de desulfuración (A, B,...), en el que el pasaje de retorno conecta la sección (3) de entrada del segundo reactor (B) a la sección (4) de reacción del primer reactor de desulfuración (A),  
25

aumentar, en uso, el tiempo de residencia del hierro líquido en el dispositivo.

30 La situación i se representa esquemáticamente en las figuras 4 y 5. La Figura 7 muestra una pluralidad de reactores como en la Figura 5, y la situación ii se representa esquemáticamente en la Figura 8, y la combinación de i y ii es la combinación de las figuras 7 y 8. El dispositivo de acuerdo con la invención comprende al menos dos compartimentos, una sección de entrada y una sección de reacción, que están conectados de tal manera que forman vasos comunicantes. En uso, el hierro líquido ingresa al dispositivo a través de una entrada en la sección de entrada. La forma de la entrada no es particularmente restrictiva. Esta entrada puede ser una simple abertura en el lado superior de la sección de entrada donde simplemente se vierte el hierro líquido en la sección de entrada. Se pueden proporcionar medios de amortiguación intermedios para el hierro líquido entre la fuente del hierro líquido (por ejemplo, BF, Hlsarna,...) y el(los) reactor(es) de desulfuración. Con medios de amortiguación intermedios se puede mitigar cualquier irregularidad en el flujo de hierro líquido desde la fuente para asegurar un flujo controlado de hierro líquido hacia la sección de entrada. La entrada también puede ser un puerto de entrada en la sección de entrada a cualquier  
35 altura de la sección de entrada. Sin embargo, como es necesario desulfurar todo el hierro líquido, y el transporte del hierro líquido a través del dispositivo se basa en el principio del vaso comunicante, es preferible la entrada del hierro líquido en o cerca de la parte superior de la sección de entrada para evitar Estancamiento o enfriamiento del hierro líquido en la sección de entrada. El uso del principio de vasos comunicantes para transportar el hierro líquido a través del dispositivo se basa en la presencia de vasos comunicantes y en la entrada y salida continua de hierro líquido. La  
40 entrada del hierro líquido se describió anteriormente en el presente documento. La salida del hierro líquido desulfurado se encuentra encima de la sección de reacción. Al permitir continuamente que el hierro líquido entre en la sección de entrada, el hierro líquido es "empujado" hacia afuera por la salida que se proporciona preferiblemente en o cerca de la parte superior de la sección de reacción. La conexión entre la sección de entrada y la sección de reacción se forma mediante un pasaje. El pasaje está situado preferiblemente en o cerca del fondo de la sección de reacción para proporcionar el mayor tiempo posible para la desulfuración del hierro líquido en el recipiente de reacción. Aunque no es estrictamente necesario ubicar el pasaje en o cerca del fondo de la sección de entrada, se considera preferible hacerlo para evitar cualquier riesgo de una bolsa estancada de hierro líquido en la sección de entrada debajo del pasaje. El pasaje puede ser un conducto. El conducto puede ser un tubo o tubería, que puede tener una sección transversal circular, pero no se limita a la misma.  
45

55 Cabe señalar que cuando se dice que se proporciona un pasaje (13) de retorno entre el primer y el segundo reactor de desulfuración (A, B,...), esto incluye la realización en la que también se proporciona un pasaje (13) de retorno entre uno o más pares de reactores posteriores (por ejemplo, entre B y C), o donde hay un pasaje (13) de retorno solo proporcionado entre uno de los reactores posteriores (por ejemplo, entre B y C) y no entre el primer y el segundo reactor (A y B), si así se desea.  
60

65 En el recipiente de reacción se proporcionan medios que comprenden una lanza sumergida para introducir reactivos en el hierro líquido. Al menos parte de los reactivos se vaporizan, disocian o reaccionan para formar burbujas de vapor o burbujas de gas después de la introducción en el hierro líquido, en el que las burbujas reducen el peso específico del hierro líquido en la sección de reacción, mientras que simultáneamente desulfuran el hierro líquido al reaccionar con el azufre en el hierro líquido, y en el que, debido a la diferencia en el peso específico del hierro líquido que entra

en la sección de entrada y el peso específico del hierro líquido en la sección de reacción, el hierro líquido provoca una contribución adicional al flujo general del hierro líquido desde la sección de entrada a la sección de reacción y posteriormente hasta y a través de la salida de la sección de reacción. Este fenómeno se llama "puente aéreo". Cabe señalar que el principio del vaso comunicante ya garantiza un flujo desde la entrada en la sección de entrada hasta la salida de la sección de reacción. La presencia de burbujas de gas en el hierro líquido de los centros de reacción intensifica este flujo porque el hierro líquido con burbujas de gas tiene una densidad específica menor que el hierro líquido que ingresa al dispositivo por la sección de entrada.

Los medios para introducir los reactivos en el hierro líquido en la sección de reacción no son particularmente restrictivos si son capaces de introducir los reactivos a una profundidad suficiente en el recipiente de reacción. Cuanto más profundamente, más tiempo podrán reaccionar los reactivos con el azufre del hierro líquido y más eficaz será la desulfuración. Además, debido a la intensificación del flujo de hierro líquido por la presencia de burbujas, es beneficioso introducir los reactivos lo más profundamente posible en la sección de reacción. Al optimizar el efecto combinado sobre el flujo del hierro líquido a través del dispositivo de introducción de los reactivos y el flujo proporcionado por el principio del vaso comunicante, no hay necesidad de agitar el hierro líquido en la sección de reacción.

El flujo de hierro líquido a través del reactor de desulfuración es el resultado de la diferencia en los pesos específicos en los vasos comunicantes (sección(es) de entrada y sección(es) de reacción) en combinación con el caudal de hierro líquido que ingresa a la sección de entrada de los medios de producción de hierro líquido. Por tanto, la altura del reactor en sí no es particularmente relevante. La altura del reactor no influye decisivamente en el movimiento del hierro líquido. La altura del reactor es fundamental para determinar el tiempo de residencia, junto con el caudal del hierro líquido que ingresa al reactor.

El dispositivo de acuerdo con la invención aumenta el tiempo de residencia del hierro líquido en el dispositivo mediante el pasaje de retorno. Esto no sólo da como resultado una desulfuración más efectiva, sino que también reduce la pérdida de calor del reactor al disminuir la temperatura promedio del hierro líquido en el reactor. El aumento del tiempo de residencia permite una desulfuración más profunda y la bajada de la temperatura media reduce la pérdida de energía. La desulfuración se mejora aún más mediante el uso de varios reactores A, B, etc., porque cada reactor posterior recibe hierro líquido que ya está parcialmente desulfurado. Mediante la recirculación se puede reducir significativamente el tamaño del reactor necesario para alcanzar un cierto nivel de desulfuración.

La disminución inicial de azufre en una reacción de desulfuración es muy rápida. A medida que disminuye el contenido de azufre, se vuelve mucho más difícil eliminarlo aún más. Por lo tanto, un reactor de gran volumen con un contenido bien mezclado será menos eficiente para eliminar el azufre que un reactor más pequeño con recirculación, o una serie de reactores más pequeños, o una combinación de recirculación y una serie de reactores. Un reactor con tres de 15 m<sup>3</sup> reactores sin recirculación ya conducen a un contenido de azufre en el hierro líquido desulfurado similar al de 100 m<sup>3</sup> un solo reactor puede lograr, incluso sin recirculación. La adición de recirculación reducirá aún más el volumen del reactor de acuerdo con la invención.

En una realización, se proporcionan medios de eliminación de escoria (9) para separar la escoria que, en uso, flota sobre el hierro líquido, del hierro desulfurado líquido.

Preferiblemente en o cerca de la parte superior de la sección de reacción, entre la salida 8 y la sección de reacción 4, se proporcionan medios para separar el hierro líquido desulfurado que sale de la sección de reacción de la escoria que, en uso, flota sobre la parte superior del hierro líquido en la sección de reacción. La escoria se puede separar del hierro desulfurado sobre el que flota mediante espumaderas que se introducen en el hierro líquido y dejan pasar por debajo sólo el hierro líquido, o mediante una denominada trinchera que está provista de una entrada debajo del nivel de la escoria, de manera que sólo pueda pasar el hierro líquido, o mediante desnatación mediante un rastrillo que rastrilla la escoria. La forma en que se separa la escoria del hierro líquido no es particularmente restrictiva, pero se prefiere fuertemente que el proceso de separación pueda ejecutarse en modo continuo. La escoria separada se puede llevar a una planta de procesamiento de escoria y el hierro líquido se puede llevar para su posterior procesamiento.

Cabe señalar que la sección de reacción puede cerrarse, por ejemplo mediante una tapa, para evitar la pérdida de calor del dispositivo, o para evitar la reacción de la escoria con la atmósfera circundante, o para evitar la formación de polvo o similares. Sin embargo, la sección de reacción puede estar abierta a la atmósfera circundante si así se prefiere.

Es beneficioso que el tiempo que tarda la burbuja en interactuar con el hierro líquido sea el mayor posible durante el ascenso de las burbujas a través del hierro líquido. La relación entre la longitud y el diámetro del reactor, es decir, la relación de aspecto, para un reactor de columna de burbujas es importante porque el tiempo de residencia del gas inyectado depende en gran medida de este parámetro y también es un parámetro importante en la hidrodinámica del reactor. Por lo tanto, es preferible que la sección de reacción sea alta en relación con su sección transversal (es decir, que tenga una relación de aspecto alta). Es preferible una sección de reacción larga y estrecha (relación de aspecto alta) a una sección de reacción ancha y poco profunda (relación de aspecto baja). En una realización de la invención, la relación de aspecto (altura de la sección de reacción/el diámetro o diagonal más grande de la sección transversal de la sección de reacción respectiva) es al menos 3. Preferiblemente, la relación de aspecto de la sección de reacción

es al menos 4 o 5 o 6 o 7 o 8 o 9 o 10 o más veces mayor que el diámetro o diagonal más grande de la sección transversal de la sección de reacción respectiva. Se encontró que una relación de aspecto más alta favorece el rendimiento del reactor de desulfuración. El aumento de la relación de aspecto disminuye el contenido final de S y también aumenta el rendimiento final de Mg. Una relación de aspecto típica para una cuchara en un proceso de desulfuración por lotes es aproximadamente 2.

El tiempo de residencia de los reactivos depende de la altura del reactor y reactores más altos favorecerían una mejor utilización de los reactivos. En reactores como el reactor KR, la agitación mecánica del hierro líquido garantiza que los reactivos lleguen a los sitios de reacción, acelerando así la reacción de desulfuración.

En esta invención la desulfuración se promueve aumentando el tiempo de contacto, lo que se consigue permitiendo que el hierro líquido ascienda junto con los reactivos. Por lo tanto, es preferible aumentar la altura de la sección de reacción en comparación con la sección transversal de la sección de reacción (es decir, con una relación de aspecto aumentada). Como medida de la sección transversal se define el diámetro o diagonal mayor (dependiendo de la forma de la sección transversal). Cuanto mayor sea la relación altura/dimensión máxima de la sección transversal, más intenso será el contacto con los reactivos y mayor será el tiempo de contacto, para un caudal dado de hierro líquido a través de la sección de reacción. La altura está limitada por consideraciones prácticas, como el acceso para el mantenimiento, pero también por la reacción con los reactivos que, en algún momento, finaliza. Tan pronto como se complete la reacción, se debe retirar el hierro líquido.

En una realización de la invención se proporciona una pluralidad de reactores de desulfuración (A, B,...), y en el que la salida (8) de un primer reactor de desulfuración está conectada a la entrada de un segundo reactor de desulfuración para permitir que el líquido ya desulfurado hierro para pasar desde la sección (4) de reacción del primer reactor de desulfuración (A) a la sección de entrada del segundo reactor de desulfuración (B).

En esta realización, el primer reactor proporciona una primera desulfuración, y el hierro líquido resultante del primer reactor se conduce desde la sección de reacción del primer reactor para su posterior procesamiento hasta la entrada de la sección de entrada del segundo reactor. Este proceso puede continuarse a voluntad en otros recipientes de reactor posteriores, de modo que el dispositivo puede estar compuesto por uno o varios reactores, que comprenden cada uno de ellos una sección de entrada y una sección de reacción. Por lo tanto, el dispositivo de acuerdo con la invención puede consistir en un reactor de desulfuración, o en dos reactores de desulfuración A y B, pero también puede consistir en más de dos reactores de desulfuración (A, B, C,...). En el último caso, cada reactor de desulfuración posterior (por ejemplo, C) se considera un segundo reactor de desulfuración y el reactor de desulfuración (B) inmediatamente anterior a este reactor C posterior es un primer reactor en el contexto de esta invención. Así, en un dispositivo que consta de reactores A, B y C, el reactor B es el segundo reactor con respecto al primer reactor A, y el reactor C es el segundo reactor con respecto al primer reactor B. En principio, se podría conducir hierro líquido desde la sección de entrada del reactor C a la sección de reacción del reactor A a través de un pasaje de retorno entre C y A.

En una realización de la invención, el medio para introducir los reactivos en la sección de reacción puede ser una lanza que esté recubierta o consista en un material refractario capaz de resistir el ambiente de hierro líquido. Preferiblemente la lanza es una lanza de acero recubierta con material refractario. La lanza puede estar provista de una cámara de evaporación para permitir que el Mg se evapore de forma controlada y mejorar así el flujo de hierro líquido en el reactor con una turbulencia reducida. Los medios para introducir los reactivos también pueden comprender tapones de fondo o toberas en la sección de reacción, aunque son propensos a bloquearse y, por lo tanto, no son preferidos para la introducción de reactivos sólidos en el hierro líquido. Se pueden usar efectivamente tapones de fondo o toberas además de la lanza para introducir un reactivo gaseoso o un gas inerte en el reactor. También podría preverse una combinación de lanza y tapones inferiores, por ejemplo, para una desulfuración escalonada en una sección de reacción. El burbujeo de gases inertes desde los tapones inferiores o toberas puede promover la reducción del peso específico del hierro líquido y así mantener el flujo. Las burbujas también pueden ayudar en la flotación de inclusiones hacia la escoria.

Una lanza sumergida tiene muchas ventajas sobre medios alternativos para introducir reactivos en el hierro líquido. El riesgo de bloqueo es sustancialmente mayor con los medios alternativos. Y si a pesar de ello una lanza sumergida se bloquea o se obstruye parcialmente, la sustitución y el mantenimiento de una lanza sumergida son mucho más fáciles que la sustitución y el mantenimiento de toberas o tapones de fondo. Además, se puede colocar una lanza sumergida de manera que se pueda variar la profundidad de inyección de los reactivos en el hierro líquido, lo que obviamente no es posible con medios fijos. Dichos medios fijos pueden resultar muy útiles además de la lanza, por ejemplo, para burbujear gases inertes desde abajo. Cabe señalar que la lanza debe estar sumergida, porque los reactivos que aseguran la desulfuración, como el Mg, son volátiles y estarán en forma gaseosa a la temperatura del proceso. Una lanza encima del líquido no dará como resultado una introducción efectiva de los reactivos en el hierro líquido. El dispositivo de acuerdo con la invención se basa en la desulfuración con Mg, que se disuelve primero en el hierro líquido para una desulfuración homogénea, mientras que los dispositivos de la técnica anterior se basan en CaO, CaC<sub>2</sub> o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (u otro compuesto que permanece sólido/líquido y solo puede desulfurarse heterogénicamente), lo que da como resultado circunstancias termodinámicas y cinéticas muy diferentes dentro de los reactores. Así, el dispositivo de acuerdo con la invención se caracteriza por la presencia de una lanza sumergida para introducir los reactivos para

desulfurar el hierro líquido en el reactor, una recirculación de parte del hierro desulfurado para aumentar el tiempo de residencia del hierro líquido en el reactor o reactores y, en una realización de la invención, mediante una pluralidad de reactores de desulfuración posteriores para desulfurar adicionalmente el hierro líquido. Tanto el aumento del tiempo de residencia como el uso de una pluralidad de reactores de desulfuración permiten una disminución del volumen del reactor.

También cabe señalar que el uso de una recirculación del hierro líquido para aumentar el tiempo de residencia excluye la combinación de una desulfuración, desiliconización y desfosforización posteriores en un reactor que comprende una pluralidad de reactores con recirculación, como se divulga en JPH05-171239, porque estos tres procesos son mutuamente incompatibles. Para de-S, la actividad del oxígeno debe ser baja (como es el caso del metal caliente del alto horno o Hlsarna). Para de-Si y de-P la actividad del oxígeno debe ser alta, ya que estos elementos deben oxidarse. Esto significa que cualquier flujo de retorno desde el recipiente de Si al recipiente de S no es deseado.

En una realización de la invención, la sección (3) de entrada y la sección (4) de reacción están separadas entre sí por una pared (12) de separación, en donde el pasaje (5) consiste en una abertura en la pared de separación.

En esta realización, la sección de entrada y la sección de reacción están combinadas constructivamente. El pasaje entre las dos secciones no es por tanto un conducto alargado, sino que está formado por una abertura en la pared separadora entre las dos secciones. Esta realización tiene la ventaja de que el reactor puede construirse de forma más compacta y de que se controla mejor la regulación del calor. Además, la pérdida de calor al ambiente es limitada, ya que la cantidad de superficie externa disminuye.

En una realización, se proporciona un pasaje (13) de retorno entre la sección de reacción y la sección de entrada donde el hierro líquido puede fluir de regreso desde la parte superior de la sección de reacción hacia la sección de entrada. De este modo, este hierro recirculado se somete a una desulfuración adicional en la sección de reacción. El pasaje de retorno puede consistir en una simple apertura, pero la capacidad de control del proceso se puede aumentar considerablemente proporcionando medios de apertura y cierre tales como una válvula para regular la cantidad de recirculación o cerrar completamente el pasaje de retorno. Al controlar la cantidad de recirculación, se puede optimizar la desulfuración, por ejemplo si el hierro líquido de la fuente (1) tiene un mayor contenido de azufre debido a una diferencia en el contenido de azufre en las materias primas. La fracción de hierro recirculado puede variar dependiendo de la diferencia entre el grado deseado y el grado real de desulfuración del hierro líquido. La ubicación del pasaje 13 está preferiblemente a la misma altura que la salida de la sección de reacción, de modo que puede ocurrir una división natural entre parte del hierro líquido que sale de la sección de reacción a través de la salida (8) y parte del hierro líquido que sale la sección de reacción al pasaje 13 a la sección de entrada.

Alternativa o adicionalmente, la desulfuración también se puede controlar al cambiar la cantidad de reactivo añadido al hierro líquido.

En una realización, el reactor de acuerdo con la invención está configurado como una unidad móvil. Sería una opción izar dicha unidad dentro y fuera de una ubicación dedicada. La entrada podría tener el tamaño y la forma de una cuchara convencional en una acería, capaz de contener hasta varios cientos de toneladas de hierro líquido. Esta ubicación podría estar parcial o totalmente bajo el nivel del suelo, y la unidad móvil podría tener la forma de un cucharón con dos secciones, la sección de entrada y la sección de reacción. De esta forma es fácil aprovechar el efecto de gravedad. Cuando se ubica total o parcialmente bajo tierra, también se mejora el aislamiento contra la pérdida de calor. La unidad móvil podría retirarse para mantenimiento y podría izarse una unidad de repuesto en su lugar y conectarse a los medios de entrada y salida. Se podrían añadir medios para vaciar la unidad móvil antes de izarla para facilitar su retirada, pero también se podría sacar la unidad con su contenido, de forma similar a un cucharón en una acería convencional. El tamaño de un reactor de acuerdo con la invención puede muy bien ser del mismo tamaño que el de la cuchara de una acería convencional. Si la unidad está ubicada sobre el suelo, entonces la unidad podría vaciarse colocando una válvula en o cerca de la parte inferior de la unidad.

La unidad móvil podría tener la forma de una cuchara con varias secciones de entrada o una pluralidad de secciones de reacción, o una pluralidad de secciones de entrada y secciones de reacción.

El dispositivo de acuerdo con la invención puede comprender una pluralidad (A, B,...) de reactores de desulfuración en serie, cada reactor comprende una sección de entrada para recibir hierro líquido, y cada reactor comprende una sección de reacción para realizar la desulfuración del hierro líquido. En tal configuración, el primer reactor A recibe el hierro líquido de una fuente de hierro líquido en su sección de entrada, lo desulfura en su sección de reacción y pasa el hierro líquido desulfurado a la sección de entrada del reactor B, lo desulfura en su sección de reacción y pasa el hierro líquido desulfurado a la salida del dispositivo si consta de dos reactores (A, B) o a la sección de entrada del reactor C (y así sucesivamente) si el reactor consta de tres (A, B, C) o más (A, B, C, ...) reactores.

En una realización de la invención, uno o varios pasajes de retorno (13) están provistos de medios (14) de apertura y cierre para ajustar, en uso, el flujo de retorno de hierro líquido desulfurado desde la sección (3) de entrada del segundo reactor de desulfuración a la sección (4) de reacción del primer reactor de desulfuración. El pasaje de retorno puede consistir en una simple apertura, pero la capacidad de control del proceso se puede aumentar considerablemente

proporcionando medios de apertura y cierre tales como una válvula para regular la cantidad de recirculación o cerrar completamente el pasaje de retorno.

5 En una realización de la invención, se proporciona un pasaje (13) de retorno entre la sección (4) de reacción del reactor de desulfuración (A) y la sección (3) de entrada del reactor de desulfuración (A), preferiblemente en el que el pasaje (13) de retorno está provisto de medios (14) de apertura y cierre para ajustar, en uso, el flujo de retorno de hierro líquido desulfurado desde la sección (3) de entrada del segundo reactor de desulfuración a la sección (4) de reacción del primer reactor de desulfuración. Esto es aplicable al dispositivo de reactor único como se representa esquemáticamente en las figuras 4 y 5 (recirculación dentro de un solo reactor A), o al dispositivo de múltiples reactores como se representa esquemáticamente en la Figura 8 (recirculación dentro de cualquiera o todos los reactores A, B y C).

15 En una realización de la invención se proporciona un pasaje (13) de retorno entre la sección de reacción y la sección de entrada de uno o más reactores (A, B,...), en el que el pasaje de retorno conecta la sección (3) de entrada del reactor A a la sección (4) de reacción del reactor (A). Esta realización permite que parte del hierro desulfurado que está a punto de salir del reactor A al siguiente reactor vuelva a entrar en la sección de entrada para fluir de regreso a la sección de reacción del reactor (recirculación dentro del reactor A). De este modo, este hierro recirculado se somete a una desulfuración adicional en el reactor. Controlando la cantidad de recirculación, se puede optimizar la desulfuración, por ejemplo si el hierro líquido de la fuente (1) tiene un mayor contenido de azufre debido a una diferencia en el contenido de azufre en las materias primas. La fracción de hierro recirculado puede variar dependiendo de la diferencia entre el grado deseado y el grado real de desulfuración del hierro líquido. Alternativa o adicionalmente, la desulfuración también se puede controlar cambiando la cantidad de reactivo añadido al hierro líquido. Al proporcionar medios de apertura y cierre en el conducto de retorno, tales como una válvula para regular la cantidad de recirculación o para cerrar completamente el pasaje de retorno, se puede controlar la cantidad de hierro líquido recirculado. La ubicación del pasaje 13 está preferiblemente a la misma altura que la salida de la sección de reacción, de modo que puede ocurrir una división natural entre parte del hierro líquido que sale de la sección de reacción a través de la salida (8) y parte del hierro líquido que sale la sección de reacción al pasaje 13 a la sección de entrada.

30 En una realización, el dispositivo está provisto de pasaje(s) de retorno (13) en la pared que separa la sección de entrada de la sección de reacción en uno o más de los reactores en un dispositivo que comprende una pluralidad de reactores (A, B,...) y con pasaje(s) de retorno (13) en la pared que separa la sección de entrada del segundo reactor (B) de la sección de reacción en el primer reactor (A), opcionalmente en donde se proporcionan uno, más o todos los pasajes de retorno con medios de apertura y cierre. Esto se aplica mutatis mutandis a un dispositivo que comprende tres o más reactores.

35 En una realización de la invención, la sección (3) de entrada del segundo reactor de desulfuración (B) y la sección de reacción (3) del primer reactor de desulfuración (A) están separadas por una pared (15) de separación, en donde el pasaje (13) de retorno consta de una abertura en la pared (15) de separación. Este dispositivo es más compacto no sólo proporcionando una única pared separadora entre la sección de entrada y reacción de un reactor, sino también proporcionando una única pared separadora entre la sección de reacción de un reactor y la sección de entrada del reactor posterior. Esto es beneficioso para evitar pérdidas de calor.

45 En una realización, los medios (1) de producción de hierro líquido comprenden un proceso de fabricación de hierro de reducción directa, preferiblemente el proceso de fabricación de hierro Hlsarna®. Este proceso es muy flexible y puede producir hierro líquido a partir de una variedad de materias primas, lo que podría dar como resultado un nivel de azufre más fluctuante que en el caso del hierro BF. Los procesos BF se benefician de una composición constante de la materia prima y, por lo tanto, la salida de BF de hierro líquido tiene un contenido de azufre más constante y generalmente algo menor. La flexibilidad del dispositivo de acuerdo con la invención es muy adecuada para complementar el proceso Hlsarna u otros procesos de fabricación de hierro de reducción directa.

50 El dispositivo de acuerdo con la invención puede estar provisto de una sección de flotación de escoria detrás del reactor o, en el caso de un dispositivo de múltiples reactores, detrás de uno o más reactores, cada reactor o sólo el último reactor para permitir, en uso, la escoria y que cualquier inclusión en la escoria flote hasta la superficie del hierro líquido y permita la eliminación de la escoria del hierro líquido.

55 De acuerdo con el segundo aspecto, la invención también se materializa en un método para la desulfuración de hierro líquido en un dispositivo que comprende un reactor de desulfuración o una pluralidad de reactores de desulfuración consecutivos (A, B,...), en el que el hierro (2) líquido producido por Los medios (1) de producción de hierro líquido entran en la sección (3) de entrada de un reactor de desulfuración (A) y posteriormente fluyen a la sección (4) de reacción del reactor de desulfuración (A) a través del pasaje (5) entre la sección (3) de entrada y la sección (4) de reacción, en el que la sección (3) de entrada y la sección (4) de reacción actúan como vasos comunicantes, y en el que los reactivos se introducen en el hierro líquido en el recipiente de reacción mediante medios para introducir reactivos en el hierro líquido. (11) en el que los medios (11) para introducir reactivos en el hierro líquido comprenden una lanza sumergida, en el que al menos parte de los reactivos se vaporizan, disocian o reaccionan para formar burbujas después de la introducción en el hierro líquido, en el que las burbujas reducen el peso específico del hierro líquido en la sección (4) de reacción, mientras que simultáneamente desulfuran el hierro líquido al reaccionar con el

azufre en el hierro líquido, y en el que, debido a la diferencia en el peso específico del hierro líquido que entra en la sección (3) de entrada y el peso específico del hierro líquido en la sección (4) de reacción, el hierro líquido provoca un flujo general del hierro líquido desde la sección (3) de entrada a la sección (4) de reacción y posteriormente a y a través de la salida (8) de la sección (4) de reacción, y en el que (i) se proporciona un pasaje (13) de retorno entre la sección de reacción (4) del reactor de desulfuración (A) y la sección (3) de entrada del reactor de desulfuración (A), y/o (ii) en el que se proporciona un pasaje (13) de retorno entre el primer y el segundo reactor de desulfuración (A, B, ..), en el que el pasaje de retorno conecta la sección (3) de entrada del segundo reactor (B) con la sección (4) de reacción del primer reactor de desulfuración (A) para aumentar el tiempo de residencia del hierro líquido en el dispositivo.

El método de acuerdo con la invención se basa en el uso de un dispositivo de acuerdo con la invención. El hierro líquido ingresa al dispositivo a través de una entrada en la sección de entrada. El hierro líquido se transporta a la sección de reacción utilizando el principio de vaso comunicante en combinación con el fenómeno del puente aéreo. Al permitir continuamente que el hierro líquido entre en la sección de entrada, el hierro líquido es "empujado" hacia afuera por la salida que se proporciona preferiblemente en o cerca de la parte superior de la sección de reacción. El nivel de la salida se adapta al nivel del hierro en la sección de entrada. Los reactivos se introducen en el hierro líquido en la sección de reacción. Al menos parte de los reactivos se vaporizan, disocian o reaccionan para formar burbujas después de la introducción en el hierro líquido, en el que las burbujas reducen el peso específico del hierro líquido en la sección de reacción, mientras que simultáneamente desulfuran el hierro líquido al reaccionar con el azufre en el hierro líquido, y en el que, debido a la diferencia en el peso específico del hierro líquido que entra en la sección de entrada y el peso específico del hierro líquido en la sección de reacción, el hierro líquido provoca una contribución adicional al flujo general del hierro líquido desde la sección de entrada a la sección de reacción y posteriormente a y a través de la salida de la sección de reacción. Cabe señalar que el principio del vaso comunicante ya garantiza un flujo desde la entrada en la sección de entrada hasta la salida de la sección de reacción. La presencia de burbujas de gas en el hierro líquido de los centros de reacción intensifica este flujo porque el hierro líquido con burbujas de gas tiene una densidad específica menor que el hierro líquido que ingresa al dispositivo por la sección de entrada.

También se observa que la escoria que flota sobre el hierro líquido en la sección de reacción debe tenerse en cuenta en el posicionamiento del nivel de salida. Mediante el uso de medios de separación de escoria se evita que la escoria abandone la sección de reacción junto con el hierro desulfurado. El exceso de escoria se puede separar del hierro desulfurado sobre el que flota mediante espumaderas que se introducen en el hierro líquido y dejan pasar por debajo sólo el hierro líquido, o mediante una denominada trinchera que está provista de una entrada debajo del nivel de la escoria, de modo que sólo pueda pasar el hierro líquido. La forma en que se separa la escoria del hierro líquido no es particularmente restrictiva, pero se prefiere fuertemente que el proceso de separación pueda ejecutarse en modo continuo. La escoria separada se puede llevar a una planta de procesamiento de escoria y el hierro líquido se puede llevar para su posterior procesamiento.

Es importante tener en cuenta que el hierro líquido que se produce en un proceso de alto horno generalmente viene con una escoria líquida flotando encima. El hierro líquido que se produce en un proceso de reducción directa, como el proceso HIsarna, generalmente viene sin escoria. Si en el último caso se desulfura el hierro líquido de acuerdo con la invención, los reactivos introducidos en el hierro líquido, como por ejemplo Mg y cal, dan como resultado una escoria sólida, lo cual no es deseable. Este sería también el caso si la escoria que flota sobre el hierro líquido resultante del alto horno se elimina completamente después del primer reactor en una secuencia de reactores de desulfuración (A, B, ...). También en este caso los reactivos introducidos en el hierro líquido, como por ejemplo Mg y cal, dan como resultado una escoria sólida, lo cual no es deseable. Entonces, en ambos casos, donde no hay escoria líquida encima de los compuestos formadores de escoria de hierro líquido, como el  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{KAlF}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  o  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MnO}$  o  $\text{TiO}_2$  se añaden al hierro líquido junto con los reactivos o se añaden por separado, para producir una escoria líquida que flota sobre el hierro líquido. Se prefiere el uso de al menos los compuestos formadores de escoria  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Los medios para introducir los reactivos en el hierro líquido en la sección de reacción no son particularmente restrictivos si son capaces de introducir los reactivos a una profundidad suficiente en el recipiente de reacción. Cuanto más profundamente, más tiempo podrán reaccionar los reactivos con el azufre del hierro líquido y más eficaz será la desulfuración. Además, debido a la intensificación del flujo de hierro líquido por la presencia de burbujas, es beneficioso introducir los reactivos lo más profundamente posible en la sección de reacción. Al optimizar el efecto combinado sobre el flujo del hierro líquido a través del dispositivo de introducción de los reactivos y el flujo proporcionado por el principio del vaso comunicante, no hay necesidad de agitar el hierro líquido en la sección de reacción.

En una realización preferible, los reactivos están por debajo de 0.33 veces el nivel de hierro líquido ( $h_{\text{hierro}}$ ). El principio del procedimiento de acuerdo con la invención se basa en la utilización de una diferencia entre el peso específico del hierro líquido sin burbujas y el peso específico del hierro líquido con burbujas. Cuanto más profundas se formen las burbujas de gas, mayor efecto tiene esta diferencia en el flujo del hierro líquido, porque el hierro en la sección de entrada es "más pesado" que el hierro en la sección de reacción debido a la diferencia en el peso específico. Por esta razón, es importante que al menos parte de los reactivos que se utilizan para desulfurar el hierro líquido se vaporicen, disocian o reaccionen para formar burbujas después de la introducción en el hierro líquido, en el que las burbujas

- reducen el peso específico del hierro líquido en la sección de reacción. Los reactivos más conocidos que se utilizan para desulfurar el hierro líquido son Mg, cal, carburo de calcio y  $\text{CaF}_2$ , carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Los reactivos, cuando se añaden mediante una lanza sumergida, se transportan a través de la lanza hasta el hierro líquido mediante un gas portador. Normalmente, este gas portador es nitrógeno ( $\text{N}_2(\text{g})$ ) o, alternativamente, argón ( $\text{Ar}(\text{g})$ ) o helio ( $\text{He}(\text{g})$ ).
- 5 Estos gases también ayudan a la reducción del peso específico además del efecto de los reactivos. También es posible añadir al hierro líquido componentes que no contribuyen específicamente directamente en el proceso de desulfuración, pero que tienen la función de formar burbujas de gas en el hierro para favorecer la reducción del peso específico y así mantener el flujo. Esto también podría favorecerse mediante el burbujeo de gases inertes desde abajo.
- 10 El efecto de los reactivos que se vaporizan, disocian o reaccionan para formar burbujas de vapor o burbujas de gas es más fuerte si ocurre en lo profundo de la sección de reacción. Por lo tanto, la profundidad de inyección es preferentemente inferior a 0.50 del nivel de hierro líquido ( $h_{\text{hierro}}$ ) en la sección de reacción. Más preferiblemente, la profundidad está por debajo de 0.33, incluso más preferiblemente por debajo de 0.25 o 0.10 veces el nivel de hierro líquido. Preferiblemente, cuando se utiliza una lanza para introducir los reactivos, la profundidad de inyección no es inferior a 0.05 veces el nivel de hierro líquido porque en ese caso la distancia entre la profundidad de inyección y el fondo de la sección de reacción se vuelve demasiado pequeña. Más preferiblemente, la profundidad de inyección no es inferior a 0.08 veces el nivel de hierro líquido. En el caso de tapones inferiores para inyectar los reactivos, la profundidad de inyección está en la parte inferior (es decir, a 0 veces el nivel de hierro líquido).
- 15 Para mejorar el efecto de la inyección de reactivos vaporizadores mediante una lanza se puede utilizar una cámara de evaporación y/o la lanza puede estar equipada con medios para lograr una dispersión lateral de los reactivos en el hierro líquido. Una cámara de evaporación puede tener forma de campana de trompeta.
- 20 Para aumentar el pasaje (13) de retorno está provisto de medios (14) de apertura y cierre para permitir el ajuste del flujo de retorno.
- 25 Opcionalmente, se proporciona un pasaje de retorno entre cada sección (3) de entrada del segundo reactor de desulfuración y la sección (4) de reacción del primer reactor de desulfuración. En esta realización, está presente un pasaje de retorno entre todos los reactores posteriores, lo que permite la máxima flexibilidad y control, particularmente si uno, más o todos estos pasajes de retorno están provistos de medios (14) de apertura y cierre.
- 30 Al controlar eficazmente el flujo de retorno, por ejemplo mediante medios de apertura y cierre adecuados, tales como una válvula, y monitorizar la desulfuración continuamente, o mediante controles puntuales, se puede mejorar la eficiencia y eficacia del proceso de desulfuración.
- 35 En una realización preferible, se proporciona un proceso en el que se proporciona continuamente hierro líquido al dispositivo, y en el que el hierro líquido se desulfura continuamente en el dispositivo, y en el que el hierro líquido desulfurado sale continuamente del dispositivo. Los procesos de desulfuración comúnmente conocidos se basan en el procesamiento de desulfuración de hierro líquido por lotes. El proceso y el dispositivo de acuerdo con la invención permiten un proceso continuo.
- 40 En una realización preferida, los medios de producción de hierro líquido comprenden un proceso de fabricación de hierro de reducción directa, preferiblemente el Hlsarna<sup>®</sup>. El proceso de fabricación de hierro, y preferiblemente la desulfuración se lleva a cabo en un proceso continuo usando el dispositivo y el proceso de acuerdo con la invención.
- 45 El hierro líquido desulfurado resultante del proceso de acuerdo con la invención se puede procesar adicionalmente en un proceso de refinado tal como un proceso de fabricación de acero BO cargando el hierro en un convertidor convencional, que es en esencia un proceso discontinuo y por lotes.
- 50 Sin embargo, el dispositivo y el proceso de acuerdo con la invención también se pueden combinar con otros tratamientos continuos de hierro líquido tales como desfosforización continua y descarburación continua, por ejemplo al combinar el proceso de acuerdo con la invención con un proceso convertidor continuo en el que el hierro líquido desulfurado resultante del proceso de acuerdo con la invención se transforma en acero en un convertidor continuo similar al proceso de fabricación de acero BO, pero en un convertidor continuo.
- 55 Ejemplos
- Basado en un modelo fenomenológico de flujo, se realizaron simulaciones por ordenador para realizar un análisis de sensibilidad sobre variables como el número de reactores, la secuencia de reactores, el uso de conductos de retorno, el tamaño de los reactores y la composición y temperatura del hierro entrante y saliente para llegar a una combinación óptima.
- 60 Para una unidad de desulfuración capaz de procesar un millón de toneladas/año de hierro líquido con una temperatura de entrada promedio de 1380 °C y un contenido de azufre de entrada de entre 800 y 1200 ppm (1000 ppm promedio) hasta un contenido final de azufre inferior a 50 ppm, un volumen de reactor para un reactor de acuerdo con la invención de aproximadamente 100 m<sup>3</sup> se requiere. También parecía que se necesitaría una relación de aspecto de
- 65

aproximadamente 8 para lograrlo. La Figura 13 muestra el contenido de azufre en estado estacionario frente a la relación de aspecto del reactor para estas condiciones de entrada.

5 Mediante la combinación de varios reactores se pueden reducir considerablemente el tamaño de los reactores individuales. Al combinar tres 15 m<sup>3</sup> reactores de desulfuración y operándolos en serie (como se muestra esquemáticamente en la Figura 6) se obtienen los siguientes resultados:

Grado de desulfuración en cada reactor de la secuencia.

Reactor en la secuencia.	Concentración de entrada S (ppm)	Concentración de S en la salida (ppm)
Reactor 1	1000	127
Reactor 2	127	48
Reactor 3	48	27

10 Con un reactor más pequeño, el contenido final de azufre ya está por debajo del valor del reactor grande después de 2 reactores (48 ppm) y de 27 ppm después de 3 reactores. La desulfuración principal se logra en el primer reactor debido a la dependencia exponencial de la velocidad de reacción aparente del contenido de S en la salida del reactor. Por lo tanto, el dispositivo es capaz de hacer frente a las fluctuaciones en la concentración de S de entrada con relativa facilidad. Debido a una dependencia tan fuerte del contenido de S en el reactor, la parte inicial de la desulfuración ocurre a una velocidad mucho mayor que las partes posteriores. Cabe señalar que con estos reactores secuenciales relativamente pequeños el tamaño del reactor es tal que la alta relación de aspecto preferida es fácil de lograr técnicamente. Además con 15 m<sup>3</sup>, el volumen de estos reactores es considerablemente menor que el de una cuchara industrial de unos 50 m<sup>3</sup>, y una secuencia de tres es del mismo orden que un cucharón industrial.

Breve descripción de los dibujos

La invención se explicará ahora por medio de las siguientes figuras no limitativas.

25 Figura 1 - representación esquemática del proceso de elaboración del acero.

Figura 2: representación esquemática de una realización del dispositivo de acuerdo con la invención que consta de un reactor de desulfuración.

30 Figura 3: representación esquemática de otra realización del dispositivo de acuerdo con la invención que consta de un reactor de desulfuración.

Figura 4 - como figura 2 con pasaje de retorno 13.

35 Figura 5 - como figura 3 con pasaje de retorno 13.

Figura 6 - representación esquemática de otra realización del dispositivo de acuerdo con la invención que consta de tres reactores de desulfuración A, B y C conectados en serie.

40 Figura 7 - como la Figura 6 con pasajes de retorno 13 en la(s) pared(es) de separación 12.

Figura 8 - como figura 6 con conductos de retorno 13.

45 Figura 9 - definiciones de profundidad de inyección y nivel de hierro líquido.

Figura 10: representación esquemática de secciones transversales de un reactor de desulfuración.

Figura 11 - representación esquemática de una unidad móvil tal como una cuchara que comprende una pluralidad de secciones de entrada y reacción.

50 Figura 12 - representación esquemática de medios de eliminación de escoria.

Figura 13: Contenido de azufre en estado estacionario versus relación de aspecto del reactor para reactor de 100 m<sup>3</sup>.

55 Descripción detallada de los dibujos.

60 En la Figura 1 se muestra un diagrama esquemático sencillo del proceso de elaboración del acero. El mineral, el carbón y el coque son las principales materias primas que se utilizan para producir hierro en un proceso de fabricación de hierro, como un proceso de alto horno o un proceso de fabricación de hierro de reducción directa. El hierro líquido producto de este proceso debe desulfurarse para eliminar el exceso de azufre en el hierro. Después de la desulfuración, el hierro se refina aún más (desfosforizado, descarburado, etc.) en el proceso de fabricación de acero,

normalmente en un horno de oxígeno básico (BOF). El acero resultante se limpia aún más y se afina su composición en la acería secundaria (SM) y posteriormente se moldea en planchas o tiras.

5 La Figura 2 muestra una realización del dispositivo de acuerdo con la invención que consta de un reactor de desulfuración A. Los medios de producción de hierro líquido 1 proporcionan hierro líquido al dispositivo a través de la entrada 2 en la sección de entrada 3 del reactor. La sección de entrada y la sección de reacción 4 son vasos comunicantes debido a la presencia del pasaje o conducto 5 y, como resultado, el hierro líquido es empujado a través del dispositivo. La escoria que flota sobre el hierro líquido en la sección de reacción se elimina (por ejemplo, ver figura 9) y se separa del hierro líquido que sale de la sección de reacción a través de la salida 8. Los reactivos se introducen en el hierro líquido en la sección de reacción mediante una lanza sumergida 11 (y/o a través de tapones inferiores o similares (no mostrados) y estos reactivos se eligen de manera que formen burbujas en el hierro líquido y actúen como compuestos desulfurantes. Las burbujas aseguran que el peso específico del hierro disminuya, lo que ayuda al flujo de hierro desde la sección de entrada a la sección de reacción porque el peso específico del hierro en la sección de entrada es mayor que el de las burbujas de hierro en la sección de reacción. El azufre se traslada del azufre disuelto en el hierro líquido a la escoria en forma de (por ejemplo) CaS o MgS, después de lo cual la capa de escoria se separa del metal (ver Schrama et al.). Los medios de producción de hierro líquido no son particularmente restrictivos y pueden ser un alto horno convencional, una instalación de fundición de chatarra o una instalación de fabricación de hierro de reducción directa.

20 La Figura 3 muestra una versión más compacta del dispositivo A de la Figura 2. El pasaje 5 es ahora una abertura en la pared común que separa la sección de entrada de la sección de reacción.

La Figura 4 muestra el mismo dispositivo A que la Figura 2 con un pasaje de retorno entre la sección de reacción 4 y la sección de entrada 3.

25 La Figura 5 muestra el mismo dispositivo A que la Figura 3 con un pasaje de retorno entre la sección de reacción 4 y la sección de entrada 3.

30 La Figura 6 muestra un dispositivo que comprende una pluralidad (es decir, 3) dispositivos como se representa esquemáticamente en la Figura 3. Esto permite realizar la desulfuración por etapas. En la figura, el hierro líquido se desulfura en la sección de reacción del primer reactor de desulfuración A y se conduce a la sección de entrada del segundo reactor B, y se repite el proceso del reactor A, y nuevamente en el reactor C. Los reactores individuales A, B y C se indican entre paréntesis.

35 La Figura 7 muestra un dispositivo que comprende una pluralidad (es decir, 3) dispositivos como se representa esquemáticamente en la Figura 3. La diferencia entre este dispositivo y el de la Figura 6 es la presencia de un pasaje de retorno 13 en la pared de separación 12 que permite que (parte de) el hierro líquido en la sección de entrada del segundo reactor B fluya de regreso a la sección de reacción de reactor A. Esto aumenta el tiempo de residencia de (parte de) el hierro líquido en la sección de reacción del reactor A. Preferiblemente, el pasaje de retorno 13 está provisto de medios de apertura y cierre para regular el flujo de retorno de hierro líquido. En la Figura 7 también se proporciona un pasaje de retorno entre el reactor B y C. Los reactores individuales A, B y C se indican con corchetes.

45 La Figura 8 sigue el mismo principio que en la Figura 7, pero aquí los pasajes de retorno 13 están presentes en los reactores individuales en la pared de separación 12 entre la sección de entrada desde la sección de reacción en un reactor y no, como en la Figura 7, en la pared que separa dos reactores posteriores. Los reactores individuales A, B y C están indicados entre paréntesis.

50 La Figura 9 pretende definir la característica de la profundidad de inyección en caso de que se utilice una lanza sumergida para introducir los reactivos en el hierro líquido.

55 La Figura 10 representa formas esquemáticas del reactor visto desde arriba, y pretende explicar la característica del "diámetro o diagonal más grande de la sección transversal de la sección de reacción respectiva" como se usa aquí anteriormente en la relación de aspecto. Son concebibles muchas otras formas, en cuyo caso el diámetro o diagonal más grande se determina de forma similar a la de la Figura 10.

60 La Figura 11 muestra un diseño alternativo de la Figura 6, 7 u 8 visto desde arriba con secciones de entrada consecutivas y secciones de reacción que comprenden efectivamente 3 reactores de desulfuración separados. El líquido ingresa al dispositivo en la sección de reacción 3 a través de la entrada 2 y se mueve continuamente en el sentido de las agujas del reloj hasta la salida 8.

La Figura 12 muestra un ejemplo de medio de eliminación de escoria 9 que ayuda a separar la escoria que contiene el azufre que se eliminó del hierro líquido del hierro líquido desulfurado quitando la escoria que flota sobre el hierro líquido.

65 La Figura 13 muestra el efecto de una mayor relación de aspecto sobre el contenido de azufre para un reactor de cierto tamaño (100 m<sup>3</sup>).

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo para la desulfuración continua de hierro líquido que comprende un reactor de desulfuración (A) o una pluralidad de reactores de desulfuración consecutivos (A, B, ...), en el que el reactor o reactores de desulfuración comprenden cada uno una sección (3) de entrada para recibir hierro (2) líquido de los medios (1) de producción de hierro líquido o del reactor de desulfuración inmediatamente anterior al reactor de desulfuración posterior, y una sección (4) de reacción para eliminar el azufre del hierro líquido, en el que la sección (3) de entrada y la sección (4) de reacción en los reactores de desulfuración actúan como vasos comunicantes, en los que se proporciona un pasaje (5) entre la sección (3) de entrada y la sección (4) de reacción para permitir, en uso, que el hierro líquido fluya desde la sección (3) de entrada a la sección de reacción, en el que se proporcionan medios de suministro para el hierro líquido al primer o único reactor de desulfuración (A) en la sección de entrada, y en el que medios (11) para introducir reactivos en el hierro líquido en la sección de reacción o en la sección de entrada se proporcionan y en el que los medios (11) para introducir reactivos en el hierro líquido comprenden una lanza sumergida, y en el que se proporciona una salida (8) en la sección (4) de reacción, preferiblemente en o cerca de la parte superior de la sección (4) de reacción, para permitir que el hierro líquido desulfurado salga de la sección (4) de reacción, y en el que
- (i) se proporciona un pasaje (13) de retorno entre la sección (4) de reacción del reactor de desulfuración (A) y la sección (3) de entrada de dicho reactor de desulfuración (A), y/o
- (ii) en el que se proporciona un pasaje (13) de retorno entre el primer y el segundo reactor de desulfuración (A, B,...), en el que el pasaje de retorno conecta la sección (3) de entrada del segundo reactor (B) a la sección (4) de reacción del primer reactor de desulfuración (A),
- aumentar, en uso, el tiempo de residencia del hierro líquido en el dispositivo.
2. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se proporcionan medios de eliminación de escoria (9) para separar la escoria que, en uso, flota sobre la parte superior del hierro líquido, del hierro líquido desulfurado.
3. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que se proporciona una pluralidad de reactores de desulfuración (A, B,...), y en el que la salida (8) de un primer reactor de desulfuración está conectada a la entrada de un segundo reactor de desulfuración para permitir que el ya hierro líquido desulfurado pase desde la sección (4) de reacción del primer reactor de desulfuración (A) a la sección de entrada del segundo reactor de desulfuración (B).
4. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la sección (3) de entrada y la sección (4) de reacción están separadas entre sí por una pared (12) de separación, en el que el pasaje (5) consiste en una abertura en la pared de separación.
5. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1 a 4, en el que el pasaje o pasajes de retorno (13) están provistos de medios (14) de apertura y cierre para ajustar, en uso, el flujo de retorno de hierro líquido desulfurado desde la sección (3) de entrada del segundo reactor de desulfuración a la sección (4) de reacción del primer reactor de desulfuración.
6. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1 a 4, en el que el pasaje o pasajes de retorno (13) están provistos de medios (14) de apertura y cierre para ajustar, en uso, el flujo de retorno de hierro líquido desulfurado desde la sección (3) de entrada del segundo reactor de desulfuración a la sección (4) de reacción del primer reactor de desulfuración.
7. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la sección (3) de entrada del segundo reactor de desulfuración (B) y la sección de reacción (3) del primer reactor de desulfuración (A) están separadas por una pared (15) de separación en el que el pasaje (13) de retorno consiste en una abertura en la pared (15) de separación.
8. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se proporciona una sección de flotación de escoria detrás de uno o más reactores, preferiblemente al menos detrás del último o único reactor, para permitir, en uso, que la escoria y cualquier inclusión en la escoria floten hasta la superficie del hierro líquido y eliminar la escoria del hierro líquido.
9. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación de aspecto (altura de la sección de reacción/diámetro o diagonal mayor de la sección transversal de la sección de reacción respectiva) es al menos 3.
10. Método de desulfuración continua de hierro líquido en un dispositivo que comprende un reactor de desulfuración o una pluralidad de reactores de desulfuración consecutivos (A, B, ...), en el que el hierro (2) líquido producido por los medios (1) de producción de hierro líquido entra en la sección (3) de entrada de un reactor de desulfuración (A) y posteriormente fluye a la sección (4) de reacción del reactor de desulfuración (A) a través del pasaje (5) entre la sección (3) de entrada y la sección (4) de reacción, en el que la entrada la sección (3) y la sección (4) de reacción actúan como vasos comunicantes, y en el que los reactivos se introducen en el hierro líquido en el recipiente de reacción mediante medios para introducir reactivos en el hierro líquido (11), en el que los medios (11) para introducir

reactivos en el hierro líquido comprenden una lanza sumergida, en la que en menos parte de los reactivos se vaporizan, disocian o reaccionan para formar burbujas después de la introducción en el hierro líquido, en el que las burbujas reducen el peso específico del hierro líquido en la sección (4) de reacción, mientras que simultáneamente desulfuran el hierro líquido al reaccionar con el azufre en el hierro líquido, y en el que, debido a la diferencia en el peso específico del hierro líquido que entra en la sección (3) de entrada y el peso específico del hierro líquido en la sección (4) de reacción, el hierro líquido provoca un flujo general del hierro líquido desde la sección (3) de entrada a la sección (4) de reacción y posteriormente a y a través de la salida (8) de la sección (4) de reacción, y en el que

- (i) se proporciona un pasaje (13) de retorno entre la sección (4) de reacción de un reactor de desulfuración (A) y la sección (3) de entrada de ese reactor de desulfuración (A), y/o

- (ii) en el que se proporciona un pasaje (13) de retorno entre el primer y el segundo reactor de desulfuración (A, B,...), en el que el pasaje de retorno conecta la sección (3) de entrada del segundo reactor (B) a la sección (4) de reacción del primer reactor de desulfuración (A),

para aumentar el tiempo de residencia del hierro líquido en el dispositivo.

11. Método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que los reactivos se inyectan a través de la lanza sumergida en el hierro líquido en el recipiente de reacción, preferiblemente en el que la profundidad de inyección ( $d_i$ ) está por debajo de 0.50 veces el nivel de hierro líquido ( $h_{\text{hierro}}$ ).

12. Método de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en el que una pluralidad (2 o más) de reactores de desulfuración posteriores (A, B,...) está conectada en serie, en el que la salida (8) de un primer reactor de desulfuración (A) está conectada al entrada de un segundo reactor de desulfuración (B) para permitir que el hierro líquido desulfurado pase desde la sección (4) de reacción del primer reactor de desulfuración (A) a la sección (3) de entrada del segundo reactor de desulfuración (B) para continuar la desulfuración del hierro líquido.

13. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 en el que los reactivos están por debajo de 0.33 veces el nivel de hierro líquido ( $h_{\text{hierro}}$ ).

14. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que el pasaje (13) de retorno está provisto de medios (14) de apertura y cierre para permitir ajustar el flujo de retorno.

15. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en el que el reactivo introducido en el hierro líquido mediante la lanza sumergida comprende magnesio.

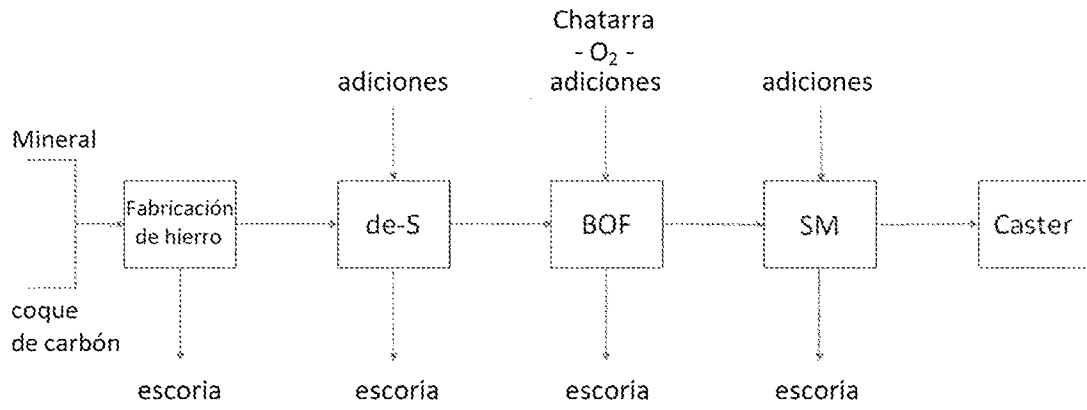


FIGURA 1

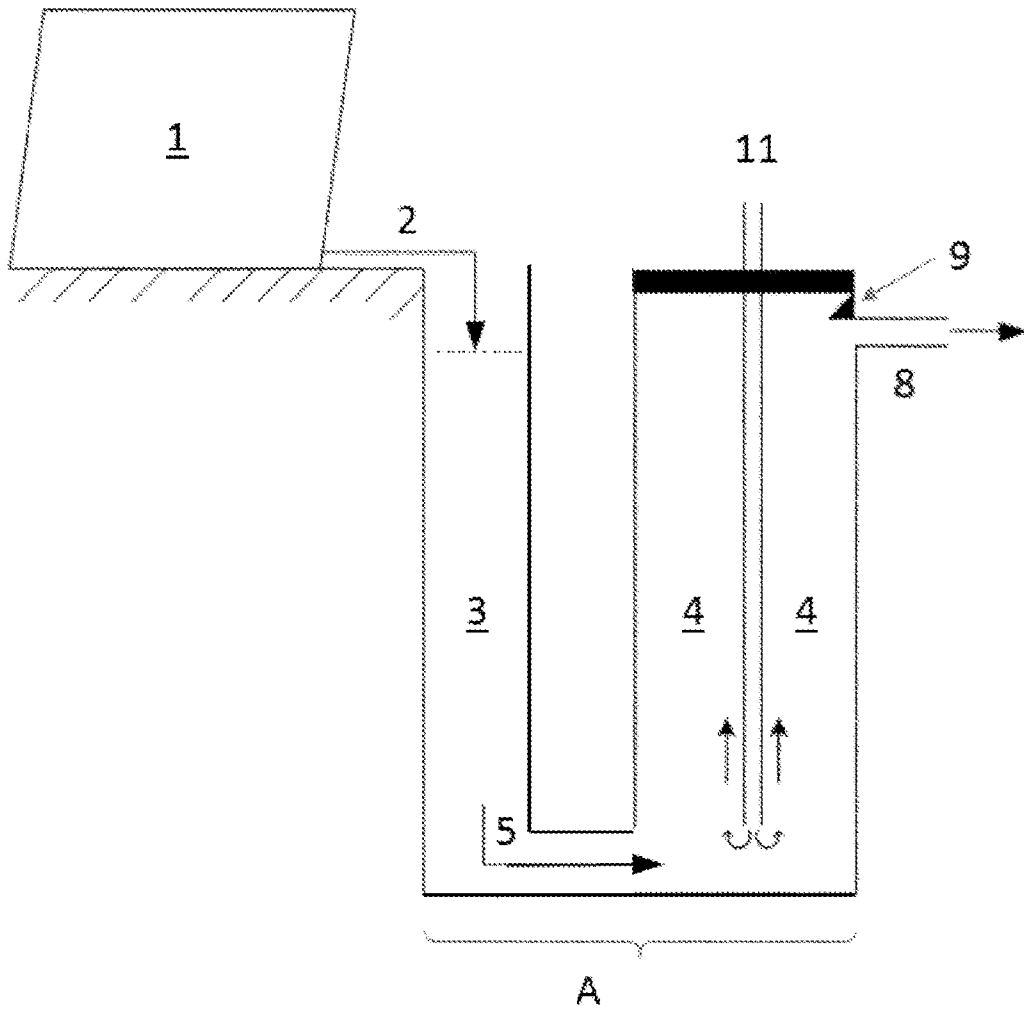


FIGURA 2

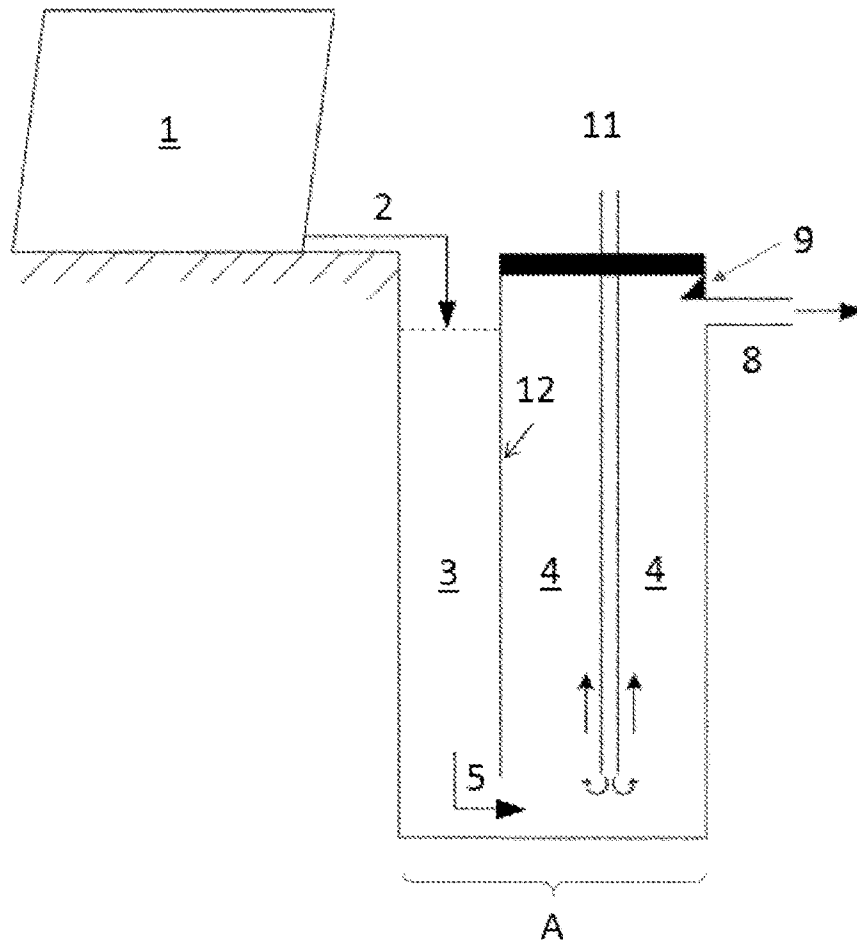


FIGURA 3

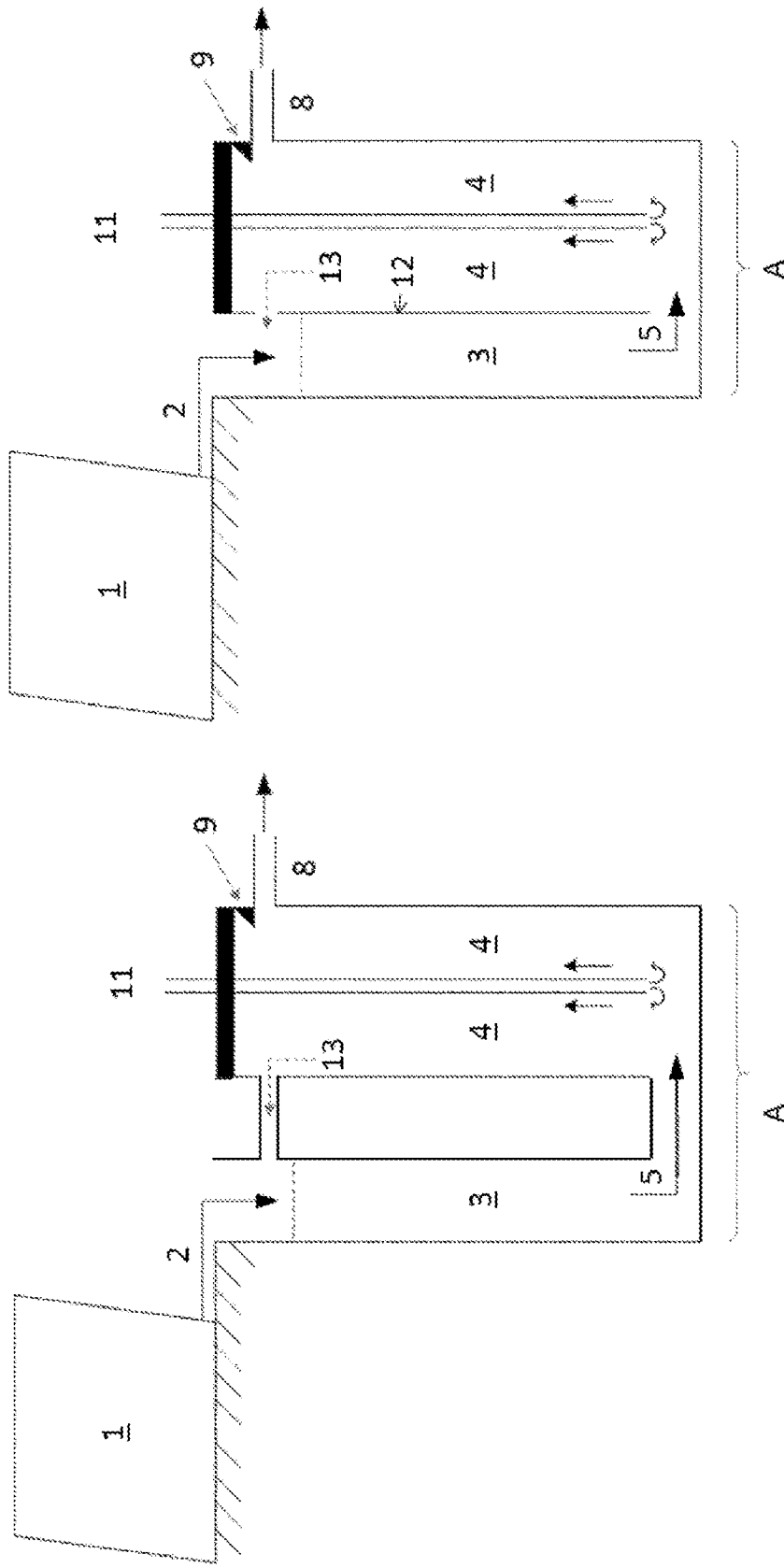


FIGURA 5

FIGURA 4

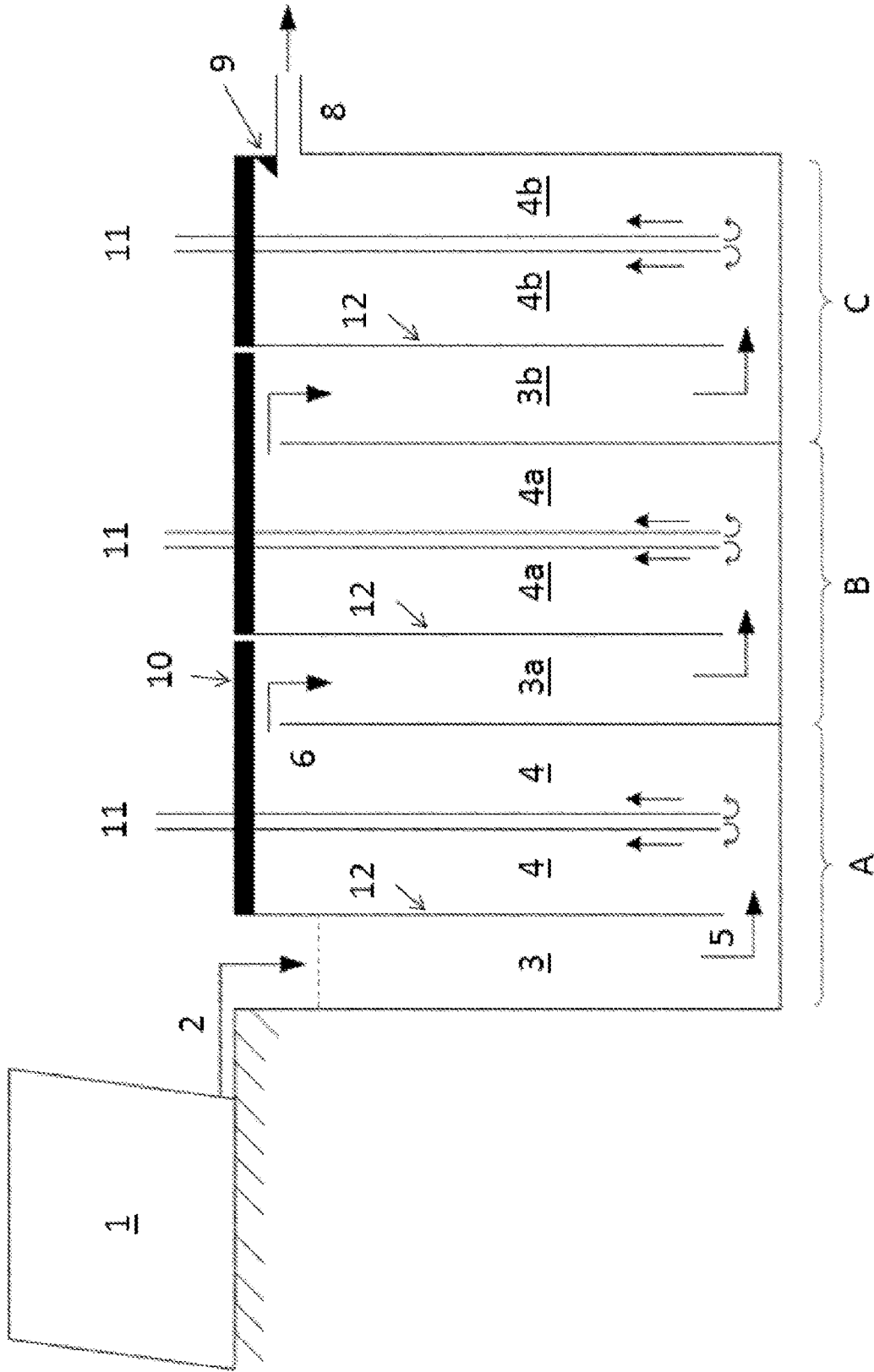


FIGURA 6

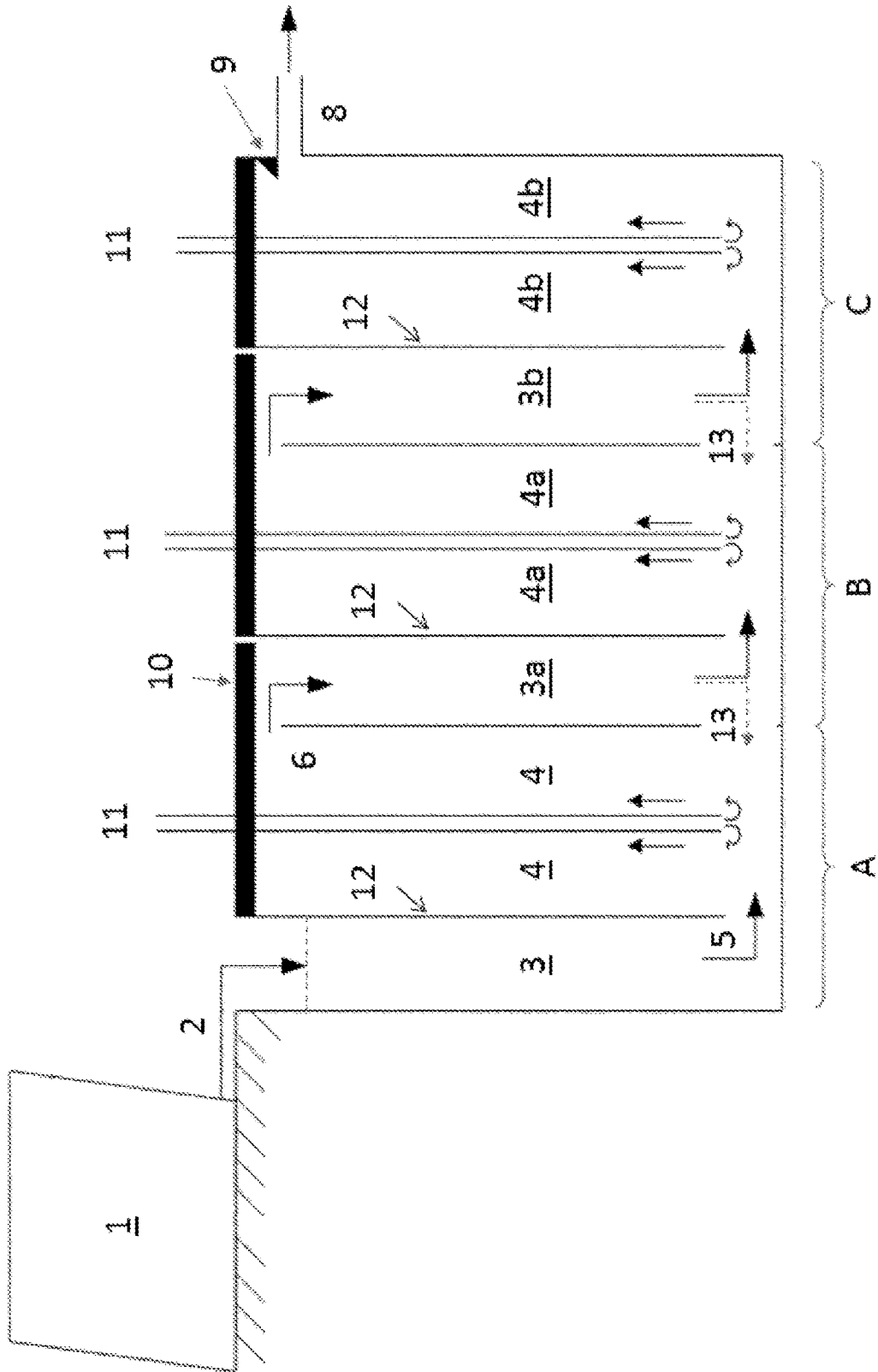


FIGURA 7

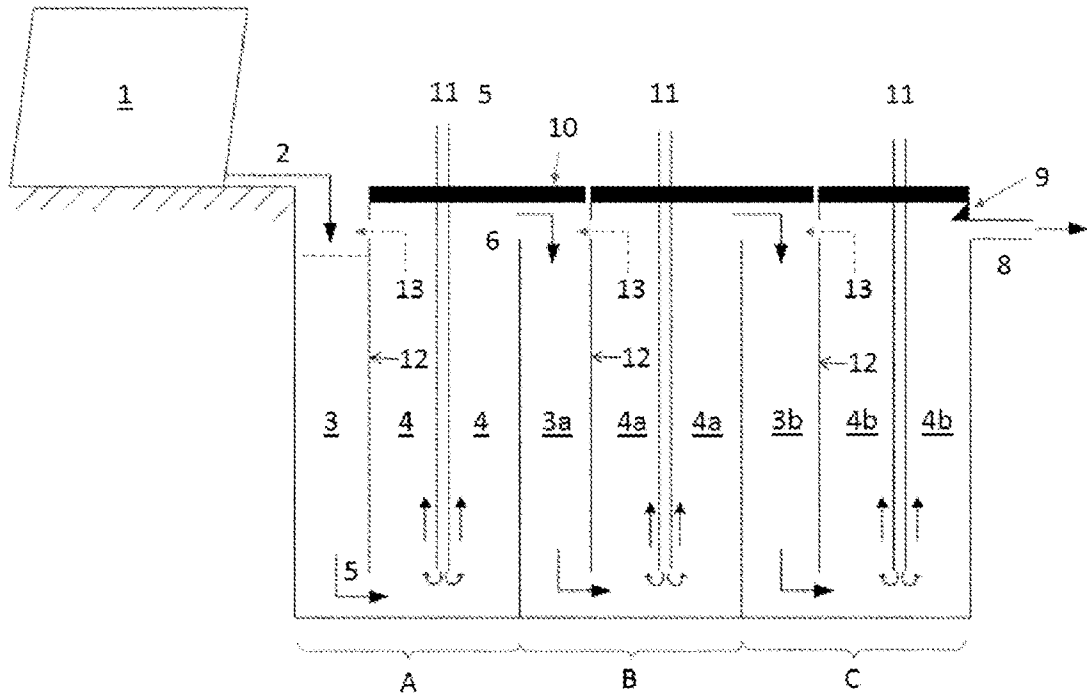


FIGURA 8

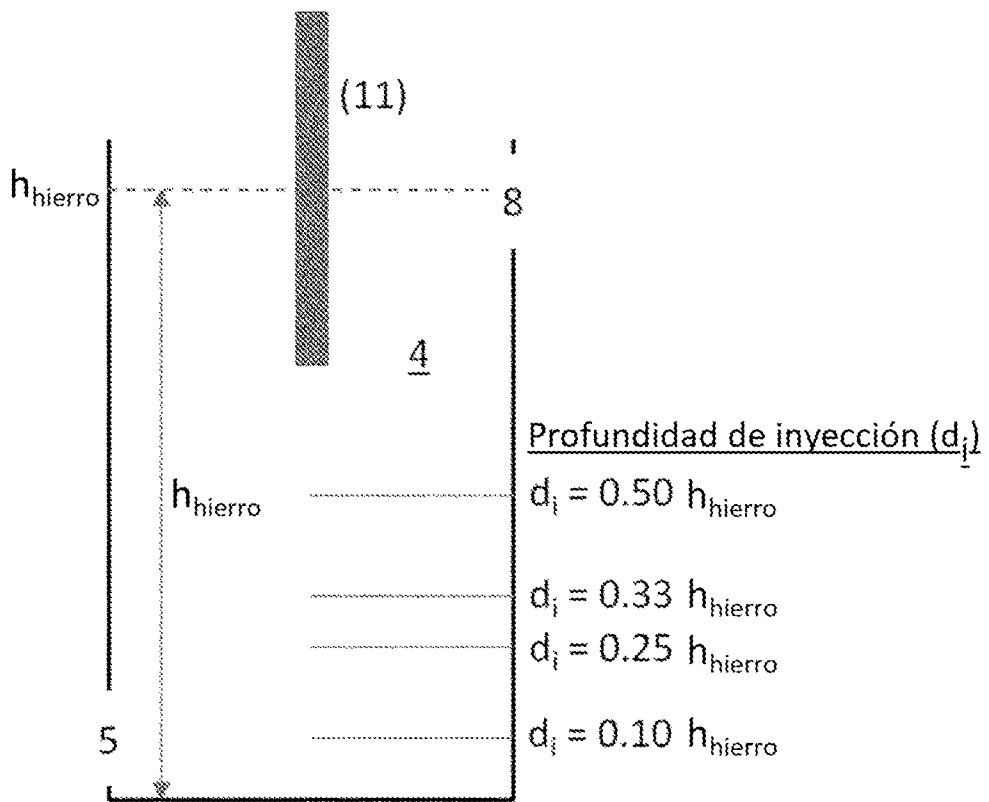


FIGURA 9

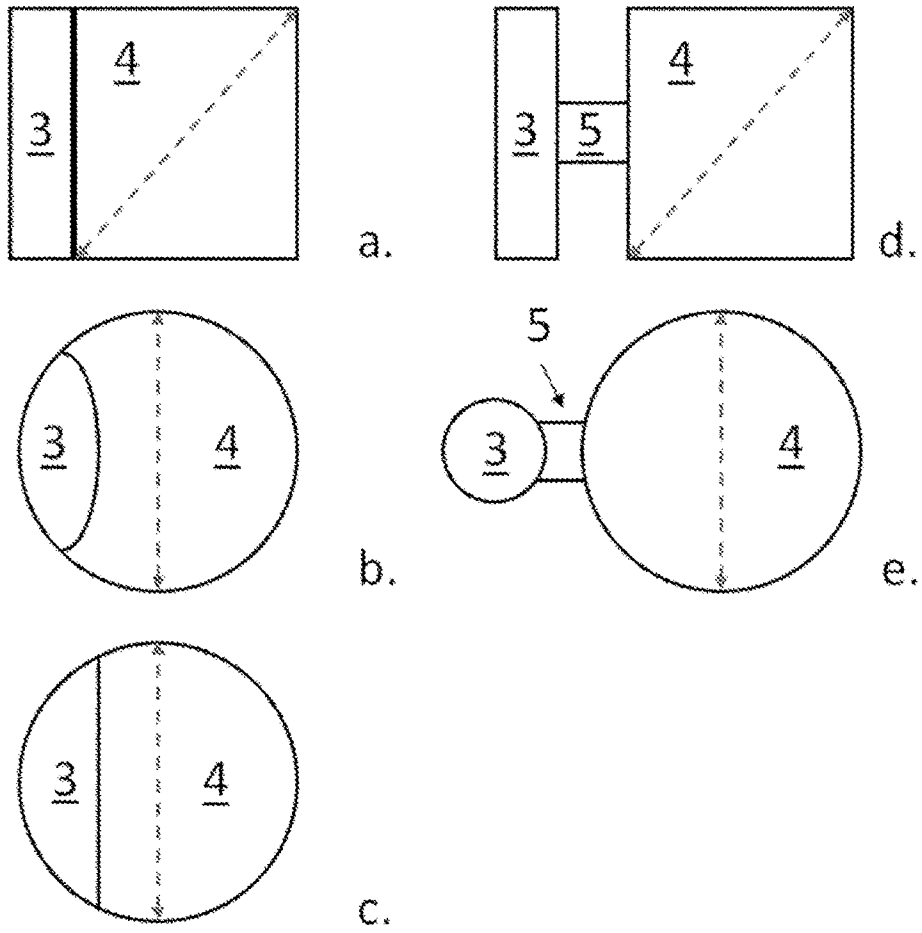


FIGURA 10

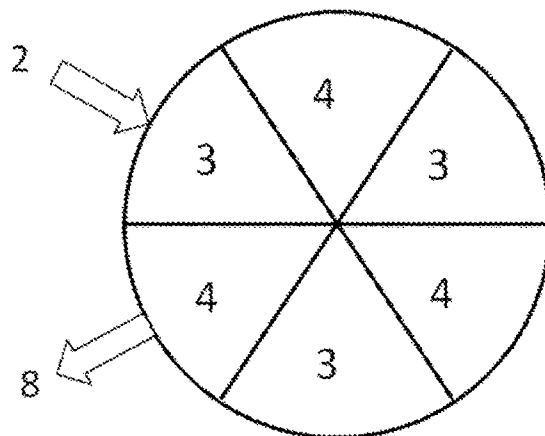


FIGURA 11

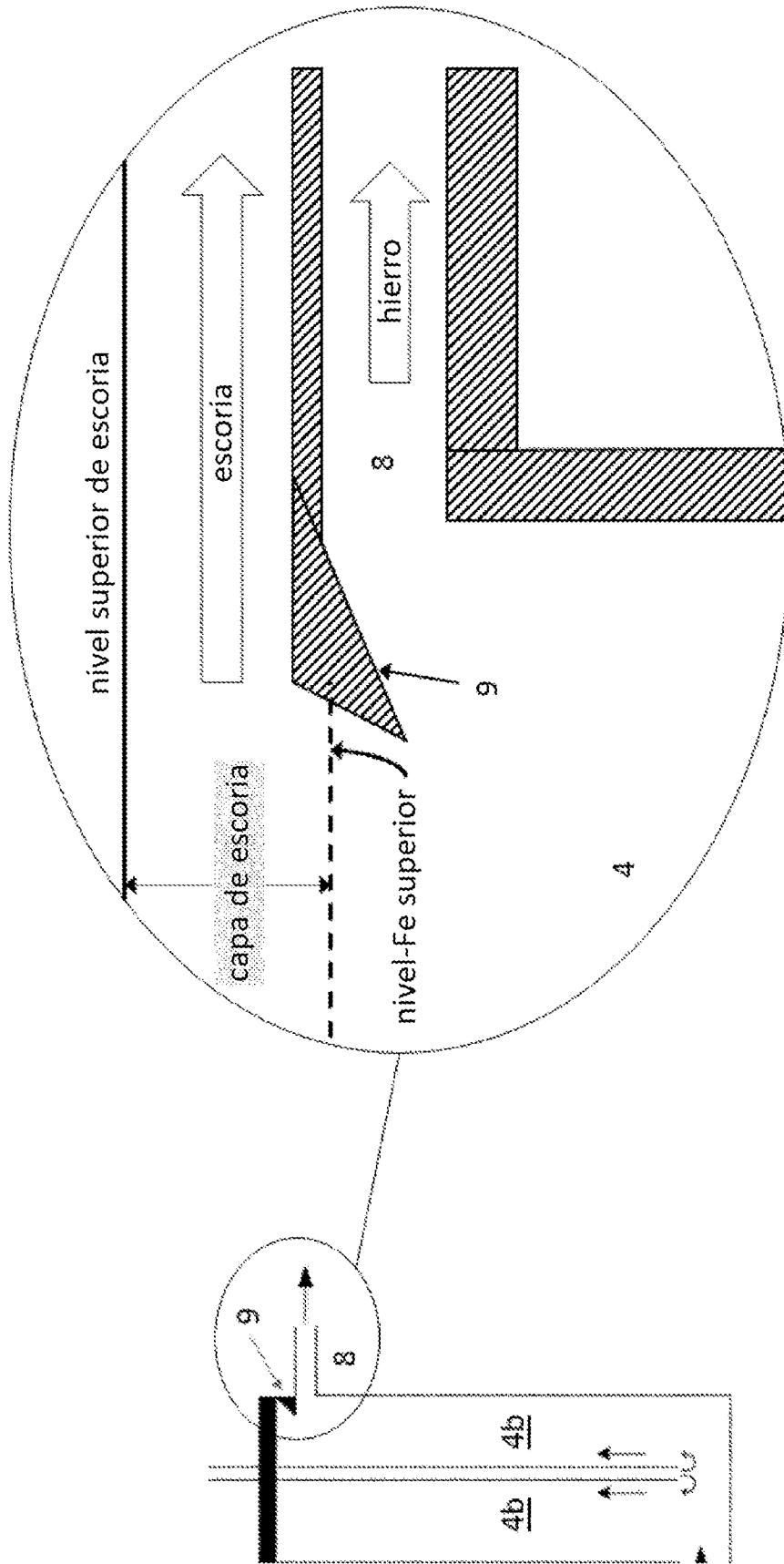


FIGURA 12

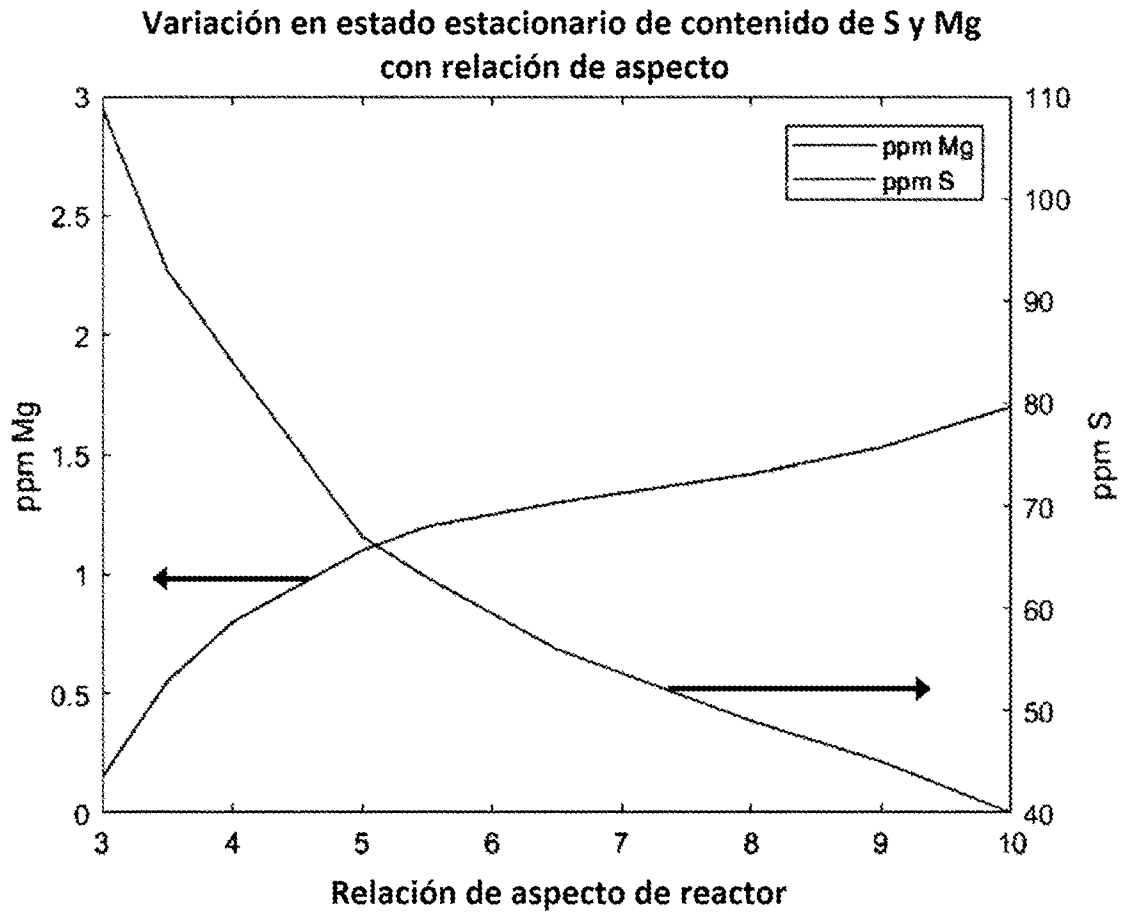


FIGURA 13