



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 316 827**

51 Int. Cl.:
C23G 5/00 (2006.01)
B08B 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03767550 .1**
96 Fecha de presentación : **14.11.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1579036**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.09.2005**

54 Título: **Un aparato y procedimiento para la eliminación en seco de la cascarilla encontrada en la superficie de productos metálicos.**

30 Prioridad: **15.11.2002 IT MI02A2424**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2009

73 Titular/es:
DANIELI & C. OFFICINE MECCANICHE S.p.A.
Via Nazionale, 41
33042 Buttrio, UD, IT

72 Inventor/es: **Pavlicevic, Milorad;**
Poloni, Alfredo;
Primavera, Alessandra;
Guastini, Fabio;
Sanz Lara, Alejandro y
Vecchiet, Fabio

74 Agente: **Álvarez López, Fernando**

ES 2 316 827 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

Un aparato y procedimiento para la eliminación en seco de la cascarilla encontrada en la superficie de productos metálicos.

Campo técnico

Esta invención se refiere a un aparato y a un procedimiento para la eliminación en seco de la cascarilla encontrada en la superficie de productos metálicos. Más particularmente, se refiere a un aparato y a un procedimiento para tratar productos metálicos en forma de barras, flejes u otros tipos de productos de hierro y acero.

Técnica anterior

La técnica anterior descrita en este documento se centra específicamente en aleaciones ferrosas; sin embargo, el aparato y el procedimiento según la invención se aplica a todos los materiales metálicos.

En comparación con la oxidación del hierro, la oxidación del acero también está afectada por el comportamiento de los elementos encontrados en la aleación de acero. Aunque los fenómenos de oxidación son más complejos, la cascarilla superficial encontrada en los productos de acero está formada normalmente por óxidos de hierro y siempre contiene FeO (también llamado wustita), Fe₃O₄ (también llamado magnetita), Fe₂O₃ (también llamado hematita) y Fe(OH)₃ o FeOOH (también llamados herrumbre o limonita). Tras la exposición a aire puro u oxígeno, la cascarilla formada sobre el hierro puro está constituida por varias capas. Por debajo de 570°C, el FeO es inestable y sólo están presentes Fe₃O₄ y Fe₂O₃; mientras que, por encima de dicha temperatura, se forma una capa interna de FeO junto con los dos óxidos. Frecuentemente, la presencia de otros elementos conduce a cambios estructurales en la cascarilla y afecta a la cinética de crecimiento de la cascarilla. Además, el metal subyacente se modifica debido al fenómeno de oxidación selectiva de este material adicional de unión.

La mayoría de la cascarilla formada durante la producción del acero se desarrolla a temperaturas mucho más altas de 570°C; por consiguiente, están presentes los tres óxidos anteriormente mencionados. Generalmente se cree que la difusión de vacantes en el FeO y en el Fe₃O₄ y la difusión de oxígeno en el Fe₂O₃ contribuyen al crecimiento de dichos óxidos en el hierro puro. Sin embargo, la difusión de espacios o vacantes ferrosos también puede producirse en el Fe₂O₃; mientras que, tanto en el Fe₂O₃ como en el Fe₃O₄, la difusión de oxígeno a lo largo de los canales de distribución, los bordes de los granos y las microfisuras puede promover significativamente la formación del fenómeno. La cinética de oxidación puede controlarse mediante las reacciones que se producen en las diferentes interfases entre los siguientes: Fe y FeO, FeO y Fe₃O₄, Fe₂O₃ y Fe₃O₄.

Algunas veces, los productos oxidados se exponen durante periodos de tiempo prolongados al aire industrial y/o marino. Esto conduce a una oxidación considerable (capas gruesas de hidróxidos de hierro complejos (milímetros)). Por tanto, los productos que van a decaparse pueden aparecer como un material recubierto por una capa gris oscura, por ejemplo fleje negro, compuesta por óxidos mixtos cuyo espesor está comprendido entre fracciones de como máximo 10 µm y 100 µm. Generalmente, este tipo de cascarilla es la más fácil de eliminar. Es más difícil eliminar la cascarilla de materiales que han sido sometidos a corrosión de manera que se produce una gruesa capa de óxidos o cavidades muy profundas, incluso en el intervalo de 50 a 100 µm.

El procedimiento más ampliamente usado para eliminar la cascarilla de productos metálicos es el decapado con ácido; este procedimiento implica tratar los productos metálicos con H₂SO₄ o HCl a una temperatura de aproximadamente 80°C durante un periodo de tiempo que oscila de 10 a 30 minutos. Cuanto más gruesa sea la capa de cascarilla, más tiempo de decapado se requerirá; mientras que la temperatura permanezca constante.

Por ejemplo, antes de embutir los productos metálicos, el metal se limpia normalmente sumergiendo las bobinas en un recipiente lleno de ácido clorhídrico o sulfúrico caliente.

El ácido sulfúrico elimina principalmente la cascarilla por medio de una acción mecánica en vez de química. El ácido puede penetrar dentro del metal debajo de la capa de cascarilla donde reacciona con el hierro formando sulfato de hierro soluble en agua y desprende una mezcla de gases constituida principalmente por H₂.

Esta acción desprende la cascarilla del hierro; entonces, al final del procedimiento de decapado con ácido, las superficies del producto metálico se limpian con chorros de agua a alta presión.

El control de la temperatura desempeña una función importante en este tipo de decapado ya que la velocidad de la reacción ácido-metal está sumamente afectada por la temperatura; por ejemplo, la reacción es 100 veces más rápida a 88°C que a temperatura ambiente. En el otro extremo de la escala, el sobrecalentar el ácido despilfarrará energía, consume muy rápidamente una cantidad excesiva de ácido y crea gases innecesarios que son sumamente corrosivos para la estructura de la planta. No sólo el ácido a altas temperaturas también está dañando la superficie del metal: produce picaduras. Para ayudar a prevenir las picaduras o la excesiva descomposición de la superficie metálica comúnmente se usan inhibidores. Dichos inhibidores son productos basados en hidrocarburos nitrogenados. El tiempo requerido para limpiar el producto metálico varía dependiendo del tipo de cascarilla que va a eliminarse y del tipo de metal que va a tratarse. Éste puede oscilar de 10 minutos para barras con un alto contenido de carbono a 35 minutos

ES 2 316 827 T3

para barras con un bajo contenido de carbono y una cantidad considerable de cascarilla. Por esta razón, el decapado con ácido es el más apto para superficies metálicas cubiertas con una fina capa de cascarilla.

Después de limpiar con chorros de agua, el producto metálico decapado con ácido se aclara y se cubre con un recubrimiento protector.

El principal inconveniente de usar el procedimiento de decapado con ácido es el significativo impacto ambiental negativo y la reducida cinética de la reacción. Los residuos de ácido encontrados en los baños de ácido son potencialmente peligrosos; la manipulación, eliminación y almacenamiento de estos productos es compleja y costosa. Además, dependiendo del tipo de cascarilla que va a eliminarse, la eficiencia puede caer por debajo del 33%.

Otro procedimiento comúnmente usado es el descascarillado mecánico; éste puede hacerse mediante plegado, granallado, limpieza con chorro de arena, cepillado o usando ultrasonidos. De nuevo, el fin de estos procedimientos es desprender, eliminar o romper mecánicamente la capa de cascarilla. El descascarillado mecánico es más eficaz en cascarilla frágil con baja adherencia al producto metálico; por tanto, el descascarillado mecánico es más apropiado para capas gruesas de cascarilla ya que, cuanto más gruesa sea la capa de cascarilla, menor será su unión al metal.

Otro procedimiento de decapado implica el uso de una sal en forma líquida. Las sales basadas en K_2O (Na_2O , SiO_2) pueden disolver óxidos de hierro y producen dos líquidos inmiscibles. Puede regenerarse el líquido con el mayor contenido de FeO . La sal regenerada se reutilizará para el decapado. Por tanto, la cascarilla se lava con un líquido y el ácido se sustituye por un baño de sales disueltas.

Varios procedimientos de descascarillado conocidos, por ejemplo, los descritos en las patentes US-A-2.197.622 y US-A-2.625.495- ofrecen, en una fase específica del procedimiento de descascarillado, la inyección de un reactivo condensado, líquido o sólido, combinado con alguna forma de reacción de oxidación gaseosa intermedia.

El documento WO 00/03815 describe un procedimiento de descascarillado en seco en el que la cascarilla se elimina del fleje en una cámara, aquí se calienta la superficie del fleje exclusivamente mediante bobinado por inducción y el H_2 sólo circula en un modo a contracorriente. La solución descrita en el documento WO '815 implica el uso de una cantidad de H_2 superior a la estequiométrica; sin embargo, la eficiencia del procedimiento no es satisfactoria ni desde el punto de vista técnico ni desde el económico. Otros procedimientos de descascarillado conocidos usan hidrógeno y otros gases reductores tales como monóxido de carbono para reducir óxidos en minerales en los que se consumen sustancialmente en hornos de reducción o en recipientes o tanques. Sin embargo, el hidrógeno arde fácilmente y puede tener peligro de explosión; mientras que el monóxido de carbono es un gas tóxico y generalmente se considera peligroso si no se confina y se hace reaccionar en un tanque del tipo generalmente usado para reducir minerales. Por tanto, aunque se conocen los principios químicos básicos para reducir óxidos con gases, la tecnología del estado de la técnica no incluye soluciones técnicas que hagan posible realizar procedimientos rápidos, homogéneos y compactos para eliminar la cascarilla de superficies metálicas en un modo continuo.

En el procedimiento descrito en la patente US 6.217.666 y en la patente US 6.402.852, también denominado en lo sucesivo decapado sin ácido, o AFP, los óxidos superficiales se reducen usando un gas reductor, por ejemplo H_2 o CO , a la temperatura adecuada. La planta descrita en las patentes anteriormente mencionadas comprende un reactor, en el que se descascarilla el producto metálico, que presenta tres áreas funcionales principales, específicamente:

una primera área de calentamiento en la que el metal se aumenta de temperatura ambiente a la temperatura de reacción en una atmósfera no oxidante,

una segunda área de reacción en la que el metal se reduce en una atmósfera reductora y

ventiladores que renuevan constantemente la mezcla de gases,

una tercera área de enfriamiento en la que el metal se enfría hasta $120^\circ C$, o menos, en una atmósfera no oxidante.

Dependiendo de si el tipo de horno usado en dicha primera área es de tipo eléctrico solo o también tiene quemadores de CH_4 , las entradas principales son, respectivamente, electricidad sola o electricidad, N_2 , H_2 y aire- CH_4 , el último punto se usa cuando el horno también está equipado con quemadores de gas natural. Los productos que abandonan la planta son vapor de agua y H_2 y, en el caso de un horno equipado con quemadores de gas, también los productos de combustión del gas natural.

El decapado sin ácido tiene muchas ventajas respecto al decapado con ácido incluyendo la ausencia de residuos tóxicos peligrosos, la ausencia de corrosión sobre la superficie metálica y el uso de medios de limpieza ligeramente agresivos.

Las fases principales de este procedimiento, desveladas en la patente US 6.217.666, su continuación parcial en la patente US 6.406.550 que desvela un aparato de descascarillado en seco según el preámbulo de la reivindicación 1, y el documento US 6.402.852, son el calentamiento del producto metálico, la reducción de los óxidos y el enfriamiento del producto metálico. La fase de reducción de cascarilla en el área de reacción se lleva a cabo asegurando una

inyección turbulenta y/o vigorosa del gas reductor, preferentemente en presencia de carbono elemental. Una desventaja de estos tipos de procedimientos es que el gas circula en un modo desordenado dentro del reactor y el hidrógeno se suministra dando por sentado que reaccionará con la cascarilla encontrada en el producto metálico. La presencia del caótico flujo de gas dentro del reactor limita la velocidad de reacción y alarga significativamente el procedimiento de descascarillado. Además, el uso de ventiladores para recircular el gas reductor dentro del reactor puede producir la acumulación de productos gaseosos derivados de la reducción, por ejemplo H_2O , ralentizándose así las reacciones de reducción de óxidos en las mismas partes y produciéndose una ralentización general de la reacción y por tanto una falta de uniformidad de los productos.

Como resultado, se reduce enormemente la eficiencia del procedimiento de AFP; alternativamente, para compensar este problema y obtener un nivel de productividad comparable con el de las plantas de decapado con ácido tradicionales, el procedimiento debe tener lugar en plantas muy largas.

Aparte de los inconvenientes relacionados con la construcción de una planta mayor, la mayor cantidad de gases reductores requerida para el reactor presenta un gran peligro en el caso de una emergencia. Además, en plantas muy largas, también es necesario tener en cuenta la significativa cantidad de tiempo requerido para llenar la planta con el gas reductor, la significativa duración de la oscilación térmica y las altas pérdidas térmicas; estos factores hacen que el procedimiento de AFP sea económicamente menos atractivo en comparación con procedimientos de decapado basados en ácido.

Otro problema que generalmente se produce con los procedimientos de decapado sin ácido del tipo conocido son resultados de calidad más pobres obtenidos cuando se tratan productos metálicos totalmente cubiertos con cascarilla gruesa y/o sumamente adhesiva. En este caso, cuando una pieza de metal cubierta con una capa de cascarilla uniforme, o no, se alimenta a través de un planta reductora de AFP, la capa de cascarilla superior se reduce y la superficie parece brillante. Sin embargo, en muchos casos, la reducción no se produce en todo el espesor de la cascarilla. En otros casos, la reducción no se produce uniformemente haciendo que la superficie metálica resultante no sea muy adecuada para un mecanizado posterior. Otro inconveniente es que las fases gaseosas del procedimiento de decapado usan técnicas de calentamiento y reducción que no han sido diseñadas específicamente para el decapado sin ácido; por consiguiente, se reduce la eficiencia de todo el procedimiento.

Hasta la fecha no hay procedimientos de tipo AFP que presenten el control termodinámico de fluidos de la capa límite del gas reductor sobre la superficie que va a tratarse y un control químico de la mezcla reductora que alcancen altas velocidades de reducción de la cascarilla y una reducción homogénea de todos los puntos cubiertos con la cascarilla.

Resumen de la invención

Un objeto de esta invención es resolver los problemas anteriormente mencionados proporcionando un procedimiento para la eliminación en seco de la cascarilla de diverso espesor y estructura química encontrada en la superficie de productos metálicos que sea rápido, dé resultados uniformes y homogéneos por toda la superficie de la pieza de metal, sea sumamente eficaz y tenga lugar en una planta de decapado de dimensiones contenidas.

Otro objeto de la invención es proporcionar un aparato para la eliminación en seco de la cascarilla de diverso espesor y estructura química que pueda realizar un procedimiento de decapado rápido sin el uso de ácido; sea de dimensiones compactas, flexible, rentable y adecuado para industrialización; y logre alta eficiencia química. Estos objetos, según un primer aspecto de la invención, se logran por medio de un aparato de decapado en seco para la eliminación de la cascarilla de una superficie de un producto metálico que, según la reivindicación 1, comprende al menos un área de calentamiento para calentar el producto metálico, al menos un área de reducción para realizar una reacción entre un gas reductor de óxidos metálicos y al menos la cascarilla, al menos un área para enfriar el producto metálico, primeros medios de calentamiento para calentar el producto metálico, segundos medios de calentamiento para calentar el gas reductor, medios para eliminar productos de reacción del gas reductor después de la reacción, medios para eliminar productos de reacción que quedan en la superficie del producto metálico después del tratamiento y medios para enfriar el producto metálico; comprendiendo dicho aparato de decapado en seco primeros medios de control para el control de la dinámica de fluidos de la capa límite producida por el flujo de dicho gas reductor sobre la superficie de dicho producto metálico estando adaptados dichos primeros medios de control para generar oscilaciones de presión regulares que comprenden áreas de presión positiva y de presión negativa, que se repiten en sucesión a lo largo de toda la superficie de dicho producto metálico estando asociadas las áreas de presión positiva a una fase de soplado de gas reductor hacia la superficie de dicho producto metálico y estando asociadas las áreas de presión negativa a una fase de evacuación de gas reductor aguas abajo de la fase de soplado, y porque comprende segundos medios de control para controlar la composición química del gas reductor en la fase de soplado, medios adaptados para purgar y recircular el gas reductor después de la operación de reducción de la cascarilla, terceros medios de control para controlar la temperatura del gas reductor.

Preferentemente, dicho dispositivo incluye, entre los medios para calentar el producto metálico, en combinación o alternativamente, un dispositivo de microondas, elementos de calentamiento por inducción con o sin modulación de frecuencia, quemadores descubiertos o protegidos que requieren oxígeno o aire en forma premezclada o no, tubos radiantes de gas o eléctricos con radiación amplificadas y dispositivos de calentamiento por inducción e infrarrojos.

ES 2 316 827 T3

Además, el dispositivo comprende, entre los medios de calentamiento del gas reductor, conductos fabricados de material refractario caliente por los que circula el gas reductor o, alternativamente o en combinación, una pared metálica calentada barrida por el gas reductor.

5 Generalmente, el gas reductor empleado es adecuado para reducir, en su forma pura o en combinación con otros gases neutros y/o reductores, óxidos metálicos.

El aparato proporciona diversos dispositivos posibles para purificar el gas de reacción de productos de reacción antes de reutilizar el mismo gas: adsorbedores, absorbedores o sistemas criogénicos.

10 Además, se proporcionan medios para la eliminación mecánica de esponja de hierro producida a partir de la reacción de reducción entre el gas reductor y los óxidos que forman la cascarilla.

15 Entre los medios usados aquí están incluidos cepillos, limpieza abrasiva, inyección de CO₂ sólido.

Según otro aspecto de la invención, los objetos de la invención se logran por medio de un procedimiento de descascarillado en seco para la eliminación de la cascarilla en la superficie de un producto metálico que se lleva a cabo con el aparato de descascarillado en seco que se describe anteriormente que comprende al menos un área de calentamiento para calentar el producto metálico, al menos un área de reducción para realizar una reacción entre un gas reductor de óxidos metálicos y al menos la cascarilla, al menos un área para enfriar el producto metálico, primeros medios de calentamiento para calentar el producto metálico, segundos medios de calentamiento para calentar el gas reductor, medios para eliminar productos de reacción del gas reductor después de la reacción, medios para eliminar productos de reacción que se quedan en la superficie del producto metálico después del tratamiento y medios para enfriar el producto metálico, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

- 25 a) proporcionar un gas reductor de óxidos metálicos,
- b) calentar el producto metálico hasta una primera temperatura superior a la temperatura ambiente sin reducir y sin oxidar la superficie específica del material que va a tratarse,
- 30 c) calentar el gas reductor hasta una segunda temperatura superior a la temperatura ambiente,
- d) introducir el producto metálico en el área de reducción,
- 35 e) realizar la reacción entre dicho gas reductor de óxidos metálicos y al menos dicha cascarilla,
- f) enfriar el producto metálico hasta una temperatura predeterminada,
- 40 g) eliminar los productos de reacción del gas reductor después de la reacción con la cascarilla,
- h) eliminar los productos de reacción de la superficie del producto metálico tratado,
- i) controlar la dinámica de fluidos de la capa límite del flujo de gas reductor sobre la superficie del producto metálico por medio de primeros medios de control por los que se proporciona una distribución de gas organizada y concentraciones de gas homogéneas adecuadas a la cantidad de cascarilla encontrada en dicha superficie y suficientes para eliminar los productos de reacción de dicho gas reductor,
- 45 j) proporcionar una fase de soplado del gas reductor calentado a la superficie de dicho producto metálico a una velocidad de flujo predeterminada comprendida en el intervalo de 4 a 100 Nm³/min-kg de cascarilla,
- 50 k) proporcionar un tiempo de reacción comprendido en el intervalo de 20 a 90 s para eliminar oxígeno de la cascarilla,
- l) proporcionar, por medio de los medios de control de la dinámica de fluidos de la capa límite, un flujo de evacuación de dicho gas reductor, después de que haya reaccionado según la fase k), después de dicho flujo de abastecimiento, por el cual dicho flujo de evacuación está asociado a un área de presión negativa correspondiente en la superficie de dicho producto metálico,
- 55 m) realizar las fases j) y l) cíclicamente en sucesión regular a lo largo de toda la superficie de dicho producto metálico,
- 60 n) eliminar los productos de reacción del gas reductor después de la reacción con la cascarilla.

65 Gracias a las características inventivas de la invención se obtiene un aparato que lleva a cabo un rápido procedimiento de descascarillado en seco, respetuoso con el medioambiente y menos caro, que puede llevarse a cabo con sólo una alimentación del producto metálico por la planta, puede usarse con diferentes tipos de dispositivos de calentamiento en la primera fase del procedimiento, hace diferentes mejoras al procedimiento de reducción en el área de reacción y es de dimensiones más cortas que las plantas de procedimiento en seco eficaces existentes. En resumen,

ES 2 316 827 T3

el resultado de la invención es un rápido procedimiento en seco para eliminar la cascarilla que sólo requiere un paso del producto metálico por la planta y puede usar diferentes tipos de dispositivos de calentamiento, incluyendo los ejemplos mencionadas anteriormente, en la primera fase del procedimiento.

5 El procedimiento según la invención permite la producción de material decapado con mayor productividad que la que puede obtenerse por medio de cualquier procedimiento conocido del estado de la técnica, con calidad de productos del mismo nivel que la obtenida por medio de decapado con ácido, pero con menor impacto medioambiental y a un menor coste de procedimiento global. La alta velocidad de reducción de los óxidos se obtiene por medio de las siguientes características introducidas en las diversas fases durante la reacción gas-sólido:

10 i) para vencer la resistencia física de la cascarilla se proporcionan dos fases principales del procedimiento de decapado en seco, es decir, difusión gas a gas y difusión gas a sólido, durante las que la invención proporciona las siguientes características para mejorar la velocidad de reducción:

15 Elección de un flujo de gas reductor organizado que tiene las características:

- 20 ■ alta velocidad gas-sólido ($v > 5$ m/s), alta tensión de corte ($> 0,03 \div 5$ Pa), alta energía cinética turbulenta;
- zonas de presión positiva ($> +10$ Pa),
- temperaturas óptimas del gas y el sólido,
- eliminación de la herrumbre de la superficie, y adicionalmente
- 25 ■ cepillado del producto que va a tratarse en caso de presencia de herrumbre,
- elección de chorros organizados,
- calentamiento del material y el gas por medio de: inductores, quemadores, tuberías radiantes, microondas, IR, NIR.

30 ii) para vencer las resistencias químicas se proporcionan tres fases principales del procedimiento de decapado, es decir, adsorción de reactivos, reacción y desorción de productos, durante las que la invención proporciona las siguientes características para mejorar la velocidad de reducción:

- 35 ■ temperatura del gas ($300^{\circ}\text{C} < T < 1100^{\circ}\text{C}$)
- pureza del gas reductor ($\text{H}_2\text{O}_{\text{máx}} = 5\%$) y adicionalmente
- 40 ■ calentamiento del material y el gas por medio de: inductores, quemadores, tuberías radiantes, microondas, IR, NIR,
- purificación del gas reductor y recirculación a la planta por medio de sistemas de adsorción, de absorción, criogénicos, etc.
- 45 ■ alimentación del gas con consumo específico de $4 \div 100$ $\text{Nm}^3/\text{min} \cdot \text{kg}$ de cascarilla.

50 iii) para vencer las resistencias físicas en la última parte del procedimiento se proporcionan dos fases principales del procedimiento de decapado, es decir, difusión gas-sólido y difusión gas-gas, durante las que la invención proporciona las siguientes características para mejorar la velocidad de reducción:

Elección de un flujo de gas reductor organizado que tiene las características:

- 55 ■ alta velocidad gas-sólido ($v > 5$ m/s), alta tensión de corte ($> 0,03 \div 5$ Pa), alta energía cinética turbulenta;
- zonas de evacuación para productos de reacción gaseosos, por ejemplo creación de una zona de presión negativa ($> +2$ Pa),
- temperaturas óptimas del gas y el sólido, y adicionalmente
- 60 ■ elección de chorros organizados y provisión de zonas entre chorros para la evacuación de productos de reacción,
- calentamiento del material y el gas por medio de: inductores, quemadores, tuberías radiantes, microondas, IR, NIR.

65 En comparación con el procedimiento de decapado conocido descrito en la patente US-A-6.217.666, el procedimiento llevado a cabo en el dispositivo de la invención implica la reducción de los óxidos de hierro que forman la

ES 2 316 827 T3

cascarilla por medio de un gas reductor, que está en forma pura o mezclado con otros gases neutros y/o reductores, sin el uso de ningún reactivo condensado.

Otra ventaja del dispositivo según la invención es que el procedimiento presenta un mayor intervalo de temperatura en el que puede tener lugar la fase de reducción y no incluye las desventajas típicas de otros procedimientos sin ácido, específicamente la incapacidad para lograr niveles de productividad altos o muy altos. El dispositivo permite que el procedimiento empiece a temperaturas de cascarilla inferiores, empezando a partir de 100°C, en presencia de gas caliente. Esto implica que el procedimiento de la invención incorpora en la fase de calentamiento del fleje una primera parte de la propia acción de reducción.

En esta invención, el control químico, de la dinámica de fluidos y de la presión en las áreas de calentamiento y/o reacción se lleva a cabo con exactitud y continuamente manteniendo bajo control los fenómenos en el nivel de la capa límite producida por el flujo del gas reductor sobre la superficie del producto metálico; por tanto, no implica generar simplemente un flujo turbulento.

Con el fin de minimizar las resistencias físicas durante la reacción de reducción de cascarilla (difusión y contradifusión gas-gas y gas-sólido) es necesario minimizar o eliminar la subcapa límite del flujo de gas reductor en la que allí se producen las principales resistencias contra la difusión del gas reductor hacia la superficie que va a tratarse y un consiguiente vaciado de los productos de reacción, que de otro modo interrumpiría la reacción.

La elección de la fluidodinámica que permite reducir a un mínimo las resistencias físicas en la reacción de reducción de cascarilla (difusión y contradifusión gas-gas y gas-sólido) implica el uso de altas velocidades de gas reductor en la proximidad del sólido y por consiguiente la alimentación de altas velocidades de flujo ($\text{Nm}^3/\text{min} \cdot \text{kg}$ de cascarilla).

El uso de velocidades de flujo en el intervalo de $4 \div 100 \text{ Nm}^3/\text{min} \cdot \text{kg}$ de cascarilla no produce un alto consumo de gas ya que las moléculas oxidadas producidas durante la reacción se separan y el gas se alimenta de nuevo en el procedimiento que se vuelve más rentable.

El control dinámico de la cinética de reducción llevada a cabo de este modo garantiza tiempos de reducción muy rápidos con homogeneidad casi total. De hecho, controlando dicha capa límite se produce una reacción casi instantánea, incluso en menos de 1 s, entre el gas reductor y la cascarilla; además, se optimiza la eliminación de los productos de reacción - principalmente vapor de agua - de la superficie del producto metálico haciendo que la superficie sea químicamente reactiva a la reducción de los óxidos.

A continuación hay una descripción de cómo se realiza esta invención mediante los medios para controlar la dinámica de fluidos de la capa límite, la eliminación del oxígeno de la cascarilla encontrada en la superficie del producto metálico que va a tratarse.

El gas reductor calentado (en forma pura o mezclado con otros gases neutros y/o reductores) se suministra a una velocidad de flujo adecuada para hacer que penetre dentro de todos los poros de la cascarilla, garantizando una concentración homogénea de $4 \text{ Nm}^3/(\text{min kg de cascarilla})$ a $100 \text{ Nm}^3/(\text{min kg de cascarilla})$. Esta distribución penetrante del gas reductor se obtiene al mismo tiempo que la producción de áreas de presión positiva, en la superficie que va a tratarse, con un valor superior a aproximadamente +10 Pa.

Después de tener lugar la reacción entre el gas reductor y la cascarilla, el gas reductor se evacua de manera que se elimine el agua producida durante la reacción de reducción; las moléculas de agua se filtran dentro de las microcavidades de la superficie de la cascarilla y/o el metal ya reducido. La succión del gas reductor, y por tanto, la eliminación del agua de la reacción, se obtiene al mismo tiempo que la producción de áreas de presión negativa, con intensidad superior a -2 Pa en valor absoluto, en la superficie tratada del producto metálico; esto evita que el agua formada sature la superficie de reacción y bloquee el procedimiento de eliminación del oxígeno de la cascarilla.

Más específicamente, en el dispositivo de la invención, la eliminación del agua formada durante la reacción también puede atribuirse a la acción mecánica del flujo del gas reductor liberado a la superficie del producto metálico; este flujo acelera y aparta de la superficie el agua formada durante la reacción, reduciéndose así a un mínimo o incluso eliminándose el espesor de la subcapa límite laminar y haciendo posible que nuevas moléculas de gas reductor alcancen el área. La acción mecánica del chorro sobre la superficie se cuantifica por una tensión de corte creada por el campo de movimiento del fluido con oscilaciones superiores a 0,03 Pascal dependiendo del tipo de cascarilla y del gas reductor alimentado.

Un sistema de evacuación distribuida y deshumidificación de gas dentro del dispositivo mantiene un porcentaje de vapor de agua, en cada punto del dispositivo, y en particular en la subcapa límite laminar, inferior al 5% en volumen.

El gas reductor, sin el vapor, se pone de nuevo en circulación para otro ciclo de reducción de óxidos.

El procedimiento tiene lugar a lo largo de la línea de descascarillado con ciclos alternos que implican la inyección del gas reductor, la evacuación del gas reductor con la eliminación del vapor de agua, la recuperación del gas reductor purificado, etc., hasta que el oxígeno se elimina completamente de la cascarilla.

ES 2 316 827 T3

El gas usado para reducir los óxidos que forman la cascarilla es preferentemente, pero no necesariamente, hidrógeno en forma pura o mezclado con otros gases neutros y/o reductores tales como nitrógeno y/o helio y/o argón y/o monóxido de carbono; el gas se suministra a una temperatura que oscila de 300°C a 1100°C, que asegura el calentamiento controlado de la interfase de la reacción (superficie y espesor de la cascarilla) con el fin de minimizar los tiempos de eliminación de la reacción de reducción. De hecho, gracias al calentamiento, la difusión del gas reductor y sus iones hacia el interior de la cascarilla, además de la difusión de los productos de reacción hacia el exterior, puede acelerarse y manipularse eficazmente.

Después de la eliminación del oxígeno de la cascarilla, en la superficie del producto metálico permanece una capa de hierro esponjoso; éste puede eliminarse mecánicamente, por ejemplo, mediante cepillado. El procedimiento mecánico adoptado para la eliminación de esponja de hierro se caracteriza porque no daña la calidad superficial del material que tiene una aspereza comparable a la obtenida por medio de decapado con ácido. Si la superficie del producto así procesado es la de un fleje metálico, ésta puede someterse inmediatamente a las siguientes fases de mecanizado, tales como laminado o laminado por enderezado, sin la necesidad de tratamiento adicional.

15 Dibujos

Estas y otras ventajas de la invención serán fácilmente evidentes a partir de la descripción más detallada de la versión actualmente preferida de la invención dada como un ejemplo no limitante y conjuntamente con los siguientes dibujos adjuntos:

la fig. 1 muestra una ampliación de la sección de una capa de cascarilla afectada por reducción irregular;

la fig. 2 muestra una ampliación de la sección de una capa de cascarilla afectada por reducción no homogénea;

la fig. 3 muestra una gráfica que muestra el efecto del calentamiento frente al tiempo en la superficie específica de una capa de cascarilla, a temperatura constante;

la fig. 4 muestra una gráfica que muestra el efecto del calentamiento frente al tiempo en la superficie específica de una capa de cascarilla a un tiempo de exposición constante;

la fig. 5 muestra una gráfica con la transformación de fases de los óxidos de hierro;

la fig. 6 muestra el procedimiento de reducción de la cascarilla en la superficie del producto tratado;

las figuras 7 y 8 muestran los resultados de pruebas de reducción en un vacío inicial con calentamiento de la muestra;

la fig. 9 muestra el análisis de la muestra después de la reacción de reducción descrita en las figuras 7 y 8;

la fig. 10 muestra una gráfica que muestra el progreso de la transferencia del flujo de calor por radiación amplificada;

la fig. 11 muestra realizaciones de áreas de calentamiento por inducción en un aparato según la invención;

la fig. 12 muestra esquemáticamente el principio que subyace el control de frecuencia variable del calentamiento por inducción;

la fig. 13 muestra la estructura microscópica tridimensional de la superficie del producto metálico que va a tratarse antes de la fase de reducción en el procedimiento de decapado llevado a cabo en el dispositivo según la invención;

la fig. 14 muestra la estructura microscópica tridimensional de la superficie del producto metálico después de la fase de reducción en el procedimiento de decapado llevado a cabo en el aparato según la invención;

la figura 15 muestra esquemáticamente una realización de un aparato según la invención;

la fig. 16 muestra esquemáticamente una realización de un aparato según la invención;

la fig. 17 muestra esquemáticamente una configuración de dinámica de fluidos a lo largo de la sección interna del reactor en un aparato según la invención;

la fig. 18 muestra esquemáticamente un sistema de control de la succión y la presión del reactor en un aparato según la invención;

la fig. 19 muestra gráficas con óptimos programas de enfriamiento de acero usando el aparato de esta invención;

la fig. 20 muestra gráficas tridimensionales con el punto de equilibrio para determinar el grado de recirculación, deshumidificación y la eficiencia en esta invención;

ES 2 316 827 T3

la fig. 21 muestra un diagrama general del procedimiento de la invención que muestra la relación entre las variables y el flujo de procedimiento;

la fig. 22 muestra la estructura del fleje después de la reducción y después del cepillado mecánico para eliminar el hierro esponjoso;

la fig. 23 muestra esquemáticamente otra realización de una parte de un aparato según la invención.

Descripción de la invención

A continuación hay una descripción, con referencia a las figuras anteriores, de un procedimiento de decapado en seco para reducir los óxidos que constituyen la cascarilla realizado en un dispositivo de decapado sin el uso de ácido. En lo sucesivo, los términos “en seco” o “sin ácido” deberán usarse indistintamente para referirse al procedimiento de la invención.

La primera fase del procedimiento que va a implementarse en el dispositivo de decapado de la invención implica preparar mecánicamente (normalmente, mediante cepillado) la superficie del producto metálico con el fin de eliminar impurezas y herrumbre de dicha superficie y calentar el producto metálico con medios de calentamiento apropiados. Dichos medios de calentamiento pueden ser del tipo convectivo (que usan el gas reductor caliente), por microondas, por inducción o por radiación amplificada; el calentamiento también puede llevarse a cabo por medio de quemadores protegidos (que incluyen tubos radiantes) o quemadores descubiertos o por medio de IR (infrarrojos) y NIR (infrarrojo cercano).

La segunda fase del procedimiento proporciona la reducción de los óxidos que constituyen la cascarilla en el área de reducción; esta fase comprende una fase de emisión del gas reductor calentado, preferentemente hidrógeno gaseoso en forma pura o mezclado con otros gases neutros y/o reductores tales como nitrógeno y/o helio y/o argón y/o monóxido de carbono. El flujo de gas se controla, en particular en la capa límite encontrada cerca de la superficie del producto metálico, ya que son las presiones en la superficie del propio producto.

El hidrógeno anteriormente mencionado se calienta hasta una temperatura específica comprendida entre 300 y 1100°C de manera que ya durante la fase de emisión pueden tener lugar las dos acciones, específicamente: el calentamiento de la superficie del producto metálico y la reducción simultánea de los óxidos que se encuentran en la cascarilla. Para realizar esta fase se proponen dos versiones preferidas de la invención para controlar la dinámica de fluidos de la capa límite del hidrógeno calentado en la superficie del producto metálico; éstas pueden adoptarse como soluciones alternativas o usarse en serie una después de la otra.

La primera y segunda fase descritas anteriormente pueden combinarse ventajosamente en una única fase del procedimiento.

La tercera fase del procedimiento de decapado comprende una operación para enfriar el producto metálico hasta una temperatura específica; preferentemente, esta operación se lleva a cabo mediante enfriamiento por convección forzada usando el gas reductor.

La cuarta y la última fase del procedimiento de decapado implica la eliminación mecánica de la cascarilla reducida de la superficie del producto metálico; idealmente, esta operación se lleva a cabo mediante cepillado.

El procedimiento de decapado en seco se lleva a cabo de un modo continuo y siempre alimentando sólo una vez el producto metálico por el dispositivo de decapado.

La estructura de la cascarilla y la cinética de crecimiento dependen ambas del acero y de la atmósfera. En comparación con el hierro puro, la oxidación del acero está afectada por el comportamiento de los elementos de aleación. Los fenómenos son complejos, pero pueden resumirse exponiendo que la cascarilla formada en el acero está constituida por óxidos de hierro y contiene FeO, Fe₃O₄ y Fe₂O₃ y Fe(OH)₃ o FeOOH en el acero con herrumbre. En aire puro u oxígeno, la cascarilla formada en el hierro puro está constituida por varias capas. Por debajo de 570°C, las gráficas de la fig. 5 muestran que el FeO es inestable y sólo están presentes Fe₃O₄ y Fe₂O₃; mientras que, a temperaturas superiores, se forma una capa interna de FeO en el metal, además de los dos óxidos.

Considerando lo anterior, los medios de calentamiento del dispositivo de decapado según la invención deben poder proporcionar rápidamente la energía, manteniendo la oxidación a un mínimo o eliminándola completamente, y sin modificar la superficie específica del material, que ralentizaría la velocidad de reducción de los óxidos.

El dispositivo de decapado comprende, en una primera realización ventajosa, un sistema de calentamiento por microondas. El calentamiento por microondas se produce localmente y rápidamente. El calor concentrado en las capas externas produce principalmente tensiones a la tracción térmica en las capas de óxidos, produciendo fisuras en las capas de óxidos antes de cada decapado, sea mecánico, químico o sin ácido. Las microondas permanecen activas en el reactor del procedimiento según la invención sólo cuando allí permanece óxido ya que los sustratos de hierro y de esponja de hierro reflejan la energía microondas. El fuerte enlace entre las microondas y las moléculas de agua producido durante la reducción de los óxidos de hierro con hidrógeno aumenta el calentamiento y la cinética de reacción.

ES 2 316 827 T3

Otra versión preferida de la invención, que es una alternativa a la versión anteriormente descrita, presenta un dispositivo de calentamiento del producto metálico que va a descascarillarse que usa radiación intensificada.

Este dispositivo se basa en la optimización del factor de vista. Este factor de vista se define como la porción de energía radiante total emitida por una superficie A_1 que es capturada por una superficie A_2 .

El factor F_{1-2} es la porción de energía que alcanza A_2 de A_1 . La siguiente ecuación se obtiene mediante el teorema de reciprocidad: $A_1 * F_{1-2} = A_2 * F_{2-1}$.

Con dicho dispositivo es posible aumentar el intercambio de calor y mejorar significativamente la homogeneidad de ambas superficies (la del producto que va a descascarillarse y la del equipo para la radiación intensificada) que actúan como emisores difusos y presentan radiancia uniforme (densidad de la energía radiada por unidad de superficie). Una ventaja importante de dicho solución es que puede usarse para realizar la función de calentamiento en la primera parte del procedimiento de decapado y en la tercera parte del procedimiento, después de la fase de reducción, para enfriar el producto metálico. Las principales superficies del producto metálico (por ejemplo, en el caso de un fleje, tanto la superficie superior como inferior) y las del dispositivo para la radiación forzada se comportan, en un punto específico de la línea de decapado, como superficies grises opacas isotermas en el estado estacionario. Esta configuración inventiva del dispositivo de calentamiento aumenta considerablemente la eficiencia del procedimiento implementado con el dispositivo de la invención ya que las superficies emiten y absorben de un modo difuso. El efecto global aumenta por el hecho de que la atmósfera entre las dos superficies no contribuye, que significa que no absorbe o dispersa, a la radiación de la superficie y no emite ninguna radiación, en el caso de una atmósfera inerte o reductora o de los productos de reacción. De hecho, los gases que no tienen una polaridad son transparentes a la radiación y el único tipo con una polaridad, el vapor de agua, siempre se mantiene bajo un cierto nivel, por ejemplo con el uso de medios deshumidificadores.

Aunque los procedimientos de calentamiento óptimos no deberían llevar al contacto directo de las superficies de productos con los productos de combustión, el procedimiento de la invención produce excelentes resultados incluso con el uso de quemadores de llama directa, tanto con una llama descubierta como con una parcialmente protegida, independientemente de la mezcla de gases quemada.

Esta invención hace posible usar quemadores de premezcla o no; quemadores subestequiométricos, estequiométricos o por debajo de la estequiometría; y quemadores de aire u oxígeno. Pueden usarse diferentes combinaciones de mecanismos de calentamiento por convección para los productos de combustión junto con sistemas radiantes. Para uso en esta invención es adecuado cualquier tipo de sistema de calentamiento por radiación, tanto con tubos eléctricos como de gas.

La geometría de la llama, el contenido de oxígeno y otros productos en el estado gaseoso, la temperatura del área y las velocidades relativas entre la superficie que va a tratarse y la atmósfera en el área de calentamiento pueden combinarse en diferentes formas para obtener diferentes velocidades de calentamiento o diferentes consumos con el fin de siempre obtener un calentamiento homogéneo que mantenga o aumente la reactividad de la superficie sin reducir la superficie específica o aumentar el espesor de la cascarilla. Todos estos tratamientos de calentamiento se realizan sin el uso de aceites protectores en la superficie metálica que va a tratarse.

El procedimiento de calentamiento por inducción es diferente de los descritos anteriormente ya que invierte el sentido del gradiente térmico. Un sistema de calentamiento por inducción puede integrarse perfectamente en el procedimiento de esta invención tanto individualmente como en combinación con cualquiera de los procedimientos de calentamiento previamente enumerados. En particular, esta invención presenta una gestión innovadora del calentamiento por inducción, el denominado calentamiento por inducción de frecuencia modulada. La fig. 11 y la fig. 12 muestran el principio de este procedimiento. Las frecuencias de calentamiento se cambian a medida que avanza el procedimiento de calentamiento/reducción con el fin de generar los flujos térmicos en las áreas conductoras más próximas al frente de reacción, limitando el consumo de electricidad y mejorando la cinética de la línea haciéndola más compacta y eficaz.

La segunda fase del procedimiento de decapado, que puede seguir o producirse simultáneamente a la fase de calentamiento anteriormente descrita, suministra ventajosamente el gas reductor ya calentado desde el principio del procedimiento para mejorar la reactividad superficial del producto metálico, además de mejorar el calentamiento del producto. Esto debe llevarse a cabo en particular cuando se usa hidrógeno como gas reductor.

El gas reductor puede calentarse entre 300 y 1100°C haciendo que circule antes de inyectarlo en el área de reacción por conductos cubiertos de material refractario precalentado, o mediante convección por medio de un revestimiento calentado en la superficie opuesta a la que está en contacto con el gas; cualquier solución no afecta a la reducción obtenida mediante el procedimiento.

El hidrógeno es particularmente adecuado para calentar el metal ya que es 15 veces más ligero que el aire, es sumamente convectivo, tiene un alto nivel de conductividad térmica.

Una ventaja de precalentar con un gas reductor caliente es que la reducción empieza tan pronto como se vuelve activo el primer punto de la superficie metálica. La formación del primer núcleo de la cascarilla reducida por el gas

ES 2 316 827 T3

lleva a la formación de una subcapa esponjosa. La subcapa que ha reaccionado con el gas mantiene una superficie específica mucho más grande, además de una porosidad más profunda y más ancha. Esta estructura porosa existe durante todo el procedimiento de calentamiento. La función del núcleo inicial anteriormente mencionado es similar a la llevada a cabo por las fisuras en el decapado convencional con ácido: hace que el reactivo penetre profundamente dentro de la estructura de la cascarilla para realizar un procedimiento de reducción profundo y rápido.

A continuación hay una descripción detallada del comportamiento del flujo del gas reductor sobre la superficie del producto metálico, ya que el control de los fenómenos de la dinámica de fluidos que se producen en la proximidad de dicha superficie desempeña una función importante en la finalización adecuada del procedimiento de decapado según la invención. En este nivel se definen dos valores físicos que requieren diferentes mecanismos de control, pero que deben equilibrarse correctamente para acelerar la cinética de la reacción de reducción de óxidos que forman la cascarilla a modo de una reducción de las resistencias físicas a la conducción y difusión: el espesor de la capa límite, tanto laminar como turbulento, y la tensión de corte del gas en la superficie.

En la segunda fase del procedimiento también se controlan la capa límite y la presión del gas reductor en el fleje. La invención incluye la producción de oscilaciones de presión, que siguen un modelo regular, en la superficie del producto metálico. El objetivo de estas alteraciones es tanto generar zonas de alimentación de gas reductor seguidas por la zona de evacuación de productos de reacción como hacer no estacionaria la capa límite, particularmente su subcapa laminar. En el caso de que esta capa se saturara con productos de reacción, por ejemplo vapor de agua, inhibiría la prosecución de la reacción.

Estas oscilaciones se calculan para crear una distribución en el espacio que optimice tanto el flujo del gas reductor a la superficie que va a reducirse como la eliminación inmediata del vapor de agua producido por la reacción. Este control se lleva a cabo por medio de una configuración particularmente ventajosa del reactor o del área de la línea de decapado en la que tiene lugar la reacción. Esta configuración del reactor facilita la producción de una corriente a lo largo de la superficie del producto metálico con un “efecto pistón”, mientras que la configuración del canal del reactor crea un campo de presiones de oscilación fijado en el espacio. Elijiendo adecuadamente la configuración del canal del reactor es posible crear oscilaciones de presión que crean una forma sinusoidal o cualquier otro tipo de onda periódica.

En una primera versión del canal del reactor, el canal está constituido por una serie de tubos con una distancia específica que los separa como se muestra en la fig. 17.

El canal del flujo se realiza para asegurar la máxima eficiencia para muchos tipos diferentes de cascarilla y la velocidad de procesamiento más rápida posible; debido a que la frecuencia óptima no varía mucho con diferentes tipos de cascarilla y la frecuencia de oscilación de la presión, vista desde el producto que avanza, puede ajustarse ligeramente con pequeños cambios a la velocidad del procedimiento.

Dependiendo de la naturaleza del producto metálico que va a descascarillarse, los siguientes intervalos de valores son óptimos para las principales variables de procedimiento:

Distancia geométrica (P): de 10 a 1500 mm

Amplitud de oscilación de la presión: de 0,1 a 400 mm de H₂O (= 0,9806 a 3,922·10³ Pa)

Amplitud de oscilación de la velocidad: de 1 a 80 m/s

Distancia mínima entre las paredes del canal y el producto: de 2 a 500 mm

La velocidad del gas en la superficie del producto debe ser superior a 5 m/s, como promedio en la subcapa límite, en cada punto de la superficie del producto que va a tratarse.

Como alternativa al reactor descrito anteriormente, otra forma o realización según la invención mostrada en la fig. 16 y en la fig. 18 incluye la subdivisión de la longitud de la reacción en varios segmentos, cada uno equipado con tubos, con el fin de asegurar la alternancia del efecto de la presión (área sobrepresurizada), que asegura la penetración del gas reductor, con el efecto de succión (área despresurizada), que asegura la eliminación de los productos de reacción. La invención incluye una serie de tubos de calentamiento, estando cada uno localizado después de un tubo Venturi respectivo dispuesto con el eje perpendicular a la superficie del producto metálico. En cada tubo, el gas reductor se calienta antes de calentar la superficie del producto. El gas se suministra por un conducto común y se succiona hacia el sistema deshumidificación por otro conducto independiente. La fig. 18 muestra esquemáticamente sólo la parte superior del producto metálico que va a tratarse; sin embargo, se entiende que la parte debajo del producto metálico, en este caso un fleje, es simétrica y se ha omitido en la figura sólo para facilitar el entendimiento.

Los medios anteriormente descritos, que permiten el control de la dinámica de fluidos de la capa límite, se colocan a una distancia de la superficie que va a tratarse comprendida entre 2 mm y 500 mm.

En otra versión del reactor según la invención (no mostrada en las figuras) es posible combinar las dos soluciones descritas anteriormente en lo que respecta al canal del reactor. La ventaja es que el sistema se vuelve insensible a programas de circulación particulares con flujos paralelos o en contracorriente. La fig. 17 muestra cómo la dirección

ES 2 316 827 T3

de los flujos del gas reductor, incluyendo cualquier gas de recirculación, independientemente de si circulan en la misma dirección u opuesta, la presión 13 y la presión estática cambiante de los campos 14 de velocidad son independientes entre sí.

5 Otra realización ventajosa mostrada en la fig. 23 está constituida por una pluralidad de colectores de difusores perforados A_1 que generan chorros C_1 organizados en la superficie del fleje alternados con una pluralidad de colectores de evacuación perforados B_1 que proporcionan la evacuación de productos de reacción. En este caso, los chorros de desagüe generan una interrupción de la capa límite D_1 y un mezclado completo de los productos de reacción que están en la superficie con el flujo de gas reductor.

10 Los colectores de evacuación B_1 proporcionan la evacuación del reactor del gas contaminado por los productos de reacción. Una realización simplificada, que tiene una eficiencia similar, se obtiene quitando los colectores de evacuación B_1 colocados entre dos colectores de soplado A_1 y produciendo un efecto de evacuación de gas por medio de una colisión de las corrientes generadas en la superficie del fleje por dos filas consecutivas de chorros. Estos dos flujos tangenciales dirigidos en direcciones opuestas generan, mediante colisión, una zona D_1 de alta turbulencia y presión negativa de la que el gas se aparta ortogonalmente a la superficie del fleje.

15 Una ventaja de la solución de la invención es que, debido a que cada cascarilla de laminación tiene su propia morfología y aspereza de la superficie del producto, la velocidad de reacción y la eliminación del vapor de agua pueden aumentarse adecuadamente seleccionando tipos precisos de ondas (oscilaciones de presión y amplitud de presión y diferencias de frecuencia con el tiempo).

20 La configuración especial del reactor que crea las oscilaciones de presión superficial tiene la ventaja de eliminar vapor de agua de la superficie del producto metálico mucho más eficazmente que en reactores convencionales. De hecho, las oscilaciones de presión desestabilizan la capa de vapor de agua y producen que el agua sea succionada de la superficie.

25 En su lugar, en reactores convencionales, la presencia de la capa de agua en la superficie del producto ralentiza el procedimiento de reacción entre el hidrógeno y la cascarilla para un efecto químico ya que se reduce la presión parcial del gas reductor y porque el agua adsorbida en la superficie de los óxidos no deja sitios libres al hidrógeno para la adsorción y para la reacción de reducción.

Esto afecta negativamente a la eficiencia del procedimiento.

30 En plantas de decapado, el contenido de agua en el óxido que forma la cascarilla debe ser suficientemente bajo para permitir velocidades de reducción aceptables; de ahí que este contenido siempre deba mantenerse por debajo del 5% en volumen y en todos los puntos del segmento de reacción. Este segmento está comprendido entre el punto en el que el producto tiene una temperatura de 100°C y el punto en el que el producto alcanza su temperatura máxima. Este estricto control de los niveles de vapor de agua se asegura por la presencia del equipo de recirculación anteriormente mencionado acoplado a dicho sistema de deshumidificación.

35 En la fig. 15 se muestra en mayor detalle un sistema de deshumidificación según la invención, que puede usarse en combinación con cualquier forma de realización descrita del reactor. Éste puede ser de tipo criogénico, con un mecanismo de absorción o mecánico dependiendo de las dimensiones de la planta de decapado. Incluye un intercambiador 4 de calor para la eliminación primaria del agua después del sistema de deshumidificación. Una segunda unidad de intercambiadores de calor lleva el gas a las temperaturas de operación. La primera parte del último intercambiador de calor es la misma que la 4 descrita anteriormente; además, incluye una unidad opcional para enviar el gas en el canal del reactor al potencial convectivo apropiado.

40 Este sistema de deshumidificación se equilibra según el diagrama en la fig. 11. Las velocidades de flujo de gas varían de 1000 Nm³/h hasta 50000 Nm³/h, y el punto de rocío del gas recirculado oscila de -50°C a 0°C.

45 En la segunda fase del procedimiento tiene lugar el procedimiento de reducción gracias a la presencia de hidrógeno como gas reductor a una alta temperatura y gracias a la forma particular de hacer el flujo de gas en el reactor; esto se describirá más abajo en más detalle.

Resumiendo lo que se mencionó anteriormente, se requieren las siguientes etapas para reducir el hierro mediante el uso de hidrógeno en el procedimiento de la invención:

60 Migrar el hidrógeno a la superficie del producto

adsorber el hidrógeno;

65 disociar el hidrógeno;

realizar la difusión atómica del hidrógeno en la red cristalina del FeO;

ES 2 316 827 T3

realizar la disociación y la reacción del óxido;

eliminar el agua dentro de la capa de cascarilla mediante difusión en la fase gaseosa;

5 eliminar el agua en la interfase entre el gas y la capa de cascarilla; si las condiciones locales están en equilibrio, no puede eliminarse el contenido de agua; en equilibrio, la relación entre el H_2 y el H_2O es igual a 2 a 1; es necesaria una adición de hidrógeno en un intervalo de velocidad tridimensional para eliminar el agua;

reorganizar los átomos de hierro y crear el enlace metálico:

10

reorganizar el oxígeno y hierro;

permitir que tenga lugar la reacción entre el hidrógeno disuelto y el oxígeno;

15

difundir el hierro y formar una nueva red cristalina;

eliminar el oxígeno interno;

20

reorganizar sólo el hierro;

formar un nuevo hierro esponjoso o estructura porosa con grandes espacios vacíos.

Las figuras 13 y 14 muestran el cambio morfológico en el nivel microscópico que tiene lugar en la superficie del producto que se trata usando el procedimiento de la invención.

25

Una ventaja derivada directamente del procedimiento de decapado de la invención es que los cambios a la superficie del producto que se producen en una fase muy temprana del procedimiento, debido a formación de la estructura macroscópicamente porosa, aumentan la reactividad del material independientemente del sistema de calentamiento usado en la fase inicial del procedimiento, si el sistema está constituido por quemadores, tubos radiantes, eléctricos, inducción, electromagnéticos, etc. La condición esencial para garantizar una alta cinética en la reacción es la eliminación adecuada del agua de la capa implicada en la reacción. La eliminación del agua también depende de la estructura original de la cascarilla (esencialmente invariable) y el hierro esponjoso, que se forma en las fases tempranas del procedimiento, y de la presión parcial del agua en la capa límite, que está controlada por los dispositivos de dinámica de fluidos térmicos descritos anteriormente.

35

A continuación hay a descripción de la tercera fase del procedimiento según la invención.

Un aspecto muy interesante del procedimiento de descascarillado en seco llevado a cabo en el dispositivo de la invención es que permite un mejor entre el programa de enfriamiento del producto en el tren de rodillos y la naturaleza de la cascarilla, especialmente para la embutición que tiene lugar después. La elección del enfriamiento es un compromiso entre resultados de cascarilla óptimos y los niveles de producción del laminador.

40

En el procedimiento de enfriamiento de la invención, la reactividad no está muy afectada por la naturaleza del óxido presente; más bien está más afectada por la geometría de la superficie.

45

El programa de enfriamiento del producto puede elegirse en función de la productividad deseada, pero quedando próxima a la microestructura óptima y al espesor de cascarilla, ya que cuanto más tiempo se mantenga el producto a una mayor temperatura, más gruesa será la cascarilla y menor será la productividad.

50

En comparación con el procedimiento que puede implementarse usando el dispositivo de la invención, procedimientos de decapado conocidos implican un programa de enfriamiento que enfría el producto muy rápidamente para llevarlo a la temperatura a la que tiene lugar la formación de FeO . Esto produce una capa casi homogénea que puede eliminarse fácilmente decapando con ácido las capas de Fe_2O_3/Fe_3O_4 mixtas. El resultado es un compromiso entre las características de material requeridas para una buena embutición y la naturaleza de la cascarilla que va a eliminarse.

55

La fig. 21 muestra una vista esquemática del procedimiento de decapado de la invención con la relación entre las variables de procedimiento.

60

Las características innovadoras de este procedimiento hacen posible que se obtenga una velocidad de reacción mayor que en las fases de reacción de procedimientos conocidos.

65

El enfriamiento del producto después de la reducción se produce por medio de convección forzada usando hidrógeno como gas de enfriamiento. Puede usarse el uso de otros gases de tipo inerte (nitrógeno, argón), pero conduce a ineficiencias térmicas/químicas y a problemas de construcción. El uso de hidrógeno reduce la longitud de la planta y lleva las temperaturas del material reducido a por debajo del límite de la temperatura de reoxidación. La capa de hierro esponjoso puede eliminarse fácilmente totalmente y homogéneamente mediante medios mecánicos (cepillado, granallado, CO_2 , etc.). La estructura superficial del fleje después del tratamiento de reducción y el cepillado se muestra en la fig. 22.

ES 2 316 827 T3

La operación de descascarillado en seco consiste en eliminar el oxígeno de la cascarilla de hierro y en dejar una capa de "hierro esponjoso" que se elimina de la superficie mediante una acción mecánica (cepillado, granallado, CO₂, etc.). En este caso, el cepillado no es una auténtica operación de decapado porque sólo se elimina hierro, ya que el óxido ya se ha eliminado.

5

La fig. 6 muestra el procedimiento de la invención en forma gráfica; se muestran las tres fases secuenciales principales, específicamente: la inyección del gas en contacto íntimo con la superficie que va a reducirse, la reacción de reducción y la eliminación de los productos de reacción (agua) para liberar otras secciones de la superficie de manera que pueda tener lugar la reducción.

10

Las figuras 7 y 8 muestran los resultados de las pruebas de reducción en un vacío inicial con calentamiento de la muestra. Cuando se inyecta el hidrógeno, la reacción se indica por una caída en la temperatura (reacción endotérmica). Esta prueba muestra que la reacción de reducción es prácticamente instantánea; por tanto, es necesario optimizar la fase de suministro de reactivos y la eliminación de la fase de agua controlando la capa límite y creando áreas de presión y succión alternas. La fig. 9 muestra el progreso perfectamente homogéneo y la reacción de reducción completada mostrada en las figuras 7 y 8.

15

Debido a que el procedimiento está constituido por una serie de subprocedimientos sucesivos, la cinética global estará dictada por el procedimiento más lento. Estas pruebas muestran que la reacción química es casi instantánea y que cualquier aumento de la cinética sólo puede obtenerse controlando cuidadosamente la termodinámica de fluidos.

20

El procedimiento es particularmente adecuado para decapar productos metálicos que vienen directamente del laminador o productos que vienen bobinados en bobinas, desbobinados de la bobina, y calentados. De hecho, el procedimiento no cambia ninguna de las propiedades del material enrollado. No se produce transformación de fases ya que el material no supera ninguna línea de transformación. El procedimiento se optimiza para lograr la reactividad a partir de la menor temperatura y tan pronto como sea posible; otros objetivos incluyen realizar el procedimiento en una planta de longitud contenida y reducir la duración del procedimiento. Además de tener lugar sin el uso de ácidos, el procedimiento tampoco usa reactivos de condensación, que ralentizarían la velocidad de reacción.

25

El procedimiento se lleva a cabo en un único paso del producto por la planta de decapado a una velocidad que puede variar entre 10 y 100 m/min; el producto debe permanecer en el área de reacción durante como mínimo 20 s y como máximo 90 s.

30

Esto es adecuado para cualquier tipo de cascarilla y para todo tipo de distribución de espesores y fase en el producto. Incluso puede usarse con cascarilla que tiene un espesor que varía a lo largo del producto.

35

Una versión preferida de la planta de decapado sin ácido dimensiona el dispositivo de manera que pueda tratar de un mínimo de 50.000 t/año a un máximo de 1.000.000 t/año de productos metálicos.

40

45

50

55

60

65

ES 2 316 827 T3

REIVINDICACIONES

1. Un aparato de descascarillado en seco para eliminar cascarilla de una superficie de un producto metálico que comprende

al menos un área de calentamiento para calentar el producto metálico,

al menos un área de reducción para realizar una reacción entre un gas reductor de óxidos metálicos y al menos la cascarilla,

al menos un área para enfriar el producto metálico,

primeros medios de calentamiento para calentar el producto metálico,

segundos medios de calentamiento para calentar el gas reductor,

medios para eliminar productos de reacción del gas reductor después de la reacción,

medios para eliminar productos de reacción que quedan en la superficie del producto metálico después del tratamiento, y

medios para enfriar el producto metálico;

primeros medios de control (16, 17, B₁, C₁) para el control dinámico de fluidos de la capa límite producida por el flujo de dicho gas reductor sobre la superficie de dicho producto metálico estando adaptados dichos primeros medios de control para generar oscilaciones de presión regulares que comprenden áreas de presión positiva y de presión negativa, que se repiten en sucesión a lo largo de toda la superficie de dicho producto metálico,

estando asociadas las áreas de presión positiva a una fase de soplado de gas reductor hacia la superficie de dicho producto metálico,

segundos medios de control para controlar la composición química del gas reductor en la fase de soplado,

terceros medios de control para controlar la temperatura del gas reductor,

caracterizándose dicho aparato de decapado en seco por el hecho de que comprende

áreas de presión negativa que están asociadas a una fase de evacuación de gas reductor aguas abajo de la fase de soplado, y

medios adaptados para purgar y recircular el gas reductor después de la operación de reducción de la cascarilla.

2. Un aparato según la reivindicación 1, en el que la presión es superior a +10 Pa en dichas áreas de presión positiva y en el que la presión oscila por encima de -2 Pa en valor absoluto en dichas áreas de presión negativa.

3. Un aparato según la reivindicación 1, en el que dichos primeros medios de control comprenden una pluralidad de tubos de Venturi (16,17) coaxiales colocados a una distancia recíproca comprendida entre 10 mm y 1500 mm y que tienen sus ejes situados a lo largo de la dirección de transporte del producto metálico.

4. Un aparato según la reivindicación 1, en el que dichos primeros medios de control comprenden una pluralidad de pares de tubos estando constituido cada par de tubos por un tubo de calentamiento y por un tubo de Venturi colocado aguas abajo del tubo de calentamiento, teniendo los tubos del par de tubos ejes perpendiculares a la superficie de dicho producto metálico y están colocados a una distancia recíproca comprendida entre 10 mm y 1500 mm.

5. Un aparato según la reivindicación 1, en el que dichos primeros medios de control están situados a una distancia de la superficie de dicho producto metálico comprendida entre 2 mm y 500 mm.

6. Un aparato según la reivindicación 1, en el que los primeros medios de calentamiento comprenden un dispositivo de microondas.

7. Un aparato según la reivindicación 1, en el que los primeros medios de calentamiento comprenden un flujo convectivo de calentamiento del gas reductor previamente calentado hasta una temperatura comprendida entre 300°C y 1100°C.

ES 2 316 827 T3

8. Un aparato según la reivindicación 1, en el que los primeros medios de calentamiento comprenden elementos de calentamiento por inducción con o sin modulación de frecuencia.
9. Un aparato según la reivindicación 1, en el que los primeros medios de calentamiento comprenden quemadores de aire u oxígeno que tienen una llama descubierta o protegida.
10. Un aparato según la reivindicación 1, en el que los primeros medios de calentamiento comprenden tubos radiantes de gas o eléctricos.
11. Un aparato según la reivindicación 1, en el que los primeros medios de calentamiento comprenden elementos de calentamiento por radiación amplificada.
12. Un aparato según la reivindicación 1, en el que los primeros medios de calentamiento comprenden un dispositivo de microondas y/o de flujo convectivo para calentar el gas reductor previamente calentado hasta una temperatura comprendida entre 300°C y 1100°C y/o elementos de calentamiento por inducción y/o quemadores de aire u oxígeno que tienen una llama descubierta o protegida y/o tubos radiantes de gas o eléctricos y/o elementos de calentamiento por radiación amplificada.
13. Un aparato según la reivindicación 1, en el que dichos segundos medios de calentamiento comprenden al menos un conducto de material refractario caliente por el que circula el gas reductor o al menos una pared metálica calentada eléctricamente o por una llama que está barrida por dicho gas reductor.
14. Un aparato según la reivindicación 1, en el que dichos medios para enfriar el producto metálico comprenden sistemas de convección forzada de gas inerte o reductor.
15. Un aparato según la reivindicación 1, en el que dichos medios para eliminar los productos de reacción del gas reductor, después de la fase de reacción, comprenden al menos una planta criogénica y/o de absorción y/o mecánica.
16. Un aparato según la reivindicación 1, en el que dichos medios para eliminar los productos de reacción que permanecen en la superficie del producto metálico tratado se ubican después del área de enfriamiento y comprenden medios de cepillado mecánico.
17. Un aparato según una o más de las reivindicaciones previas, en el que dichas áreas de calentamiento, reducción y enfriamiento están ubicadas en una cámara común que incluye dichos primeros y segundos medios de calentamiento, dichos primeros medios de control y dichos medios para enfriar el producto metálico.
18. Un procedimiento de descascarillado en seco para la eliminación de la cascarilla en la superficie de un producto metálico que se lleva a cabo con el aparato de decapado en seco según una de las reivindicaciones previas que comprende
- al menos un área de calentamiento para calentar el producto metálico,
 - al menos un área de reducción para realizar una reacción entre un gas reductor de óxidos metálicos y al menos la cascarilla,
 - al menos un área para enfriar el producto metálico,
 - primeros medios de calentamiento para calentar el producto metálico,
 - segundos medios de calentamiento para calentar el gas reductor,
 - medios para eliminar productos de reacción del gas reductor después de la reacción,
 - medios para eliminar productos de reacción que se quedan en la superficie del producto metálico después del tratamiento, y
 - medios para enfriar el producto metálico,
- comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:
- a) proporcionar un gas reductor de óxidos metálicos,
 - b) calentar el producto metálico hasta una primera temperatura superior a la temperatura ambiente sin reducir y sin oxidar la superficie específica del material que va a tratarse,
 - c) calentar el gas reductor hasta una segunda temperatura superior a la temperatura ambiente,
 - d) introducir el producto metálico en el área de reducción,

ES 2 316 827 T3

- e) realizar la reacción entre dicho gas reductor de óxidos metálicos y al menos dicha cascarilla,
- f) enfriar el producto metálico,
- 5 g) eliminar los productos de reacción del gas reductor después de la reacción con la cascarilla,
- h) eliminar los productos de reacción de la superficie del producto metálico tratado,
- 10 i) controlar la dinámica de fluidos de la capa límite del flujo de gas reductor sobre la superficie del producto metálico por medio de primeros medios de control (16, 17, 19, A₁, B₁, C₁) por los que se proporciona una distribución de gas organizada y concentraciones de gas homogéneas adecuadas a la cantidad de cascarilla encontrada en dicha superficie y suficientes para eliminar los productos de reacción de dicho gas reductor,
- 15 j) proporcionar una fase de soplado del gas reductor calentado a la superficie de dicho producto metálico a una velocidad de flujo predeterminada comprendida en el intervalo de 4 a 100 Nm³/(min·kg de cascarilla),
- 20 k) proporcionar un tiempo de reacción comprendido en el intervalo de 20 a 90 s para eliminar oxígeno de la cascarilla,
- l) proporcionar, por medio de los medios de control de la dinámica de fluidos de la capa límite, un flujo de evacuación de dicho gas reductor, después de que haya reaccionado según la fase k), después de dicho flujo de abastecimiento, por el cual dicho flujo de evacuación está asociado a un área de presión negativa correspondiente en la superficie de dicho producto metálico,
- 25 m) realizar las fases j) y l) cíclicamente en sucesión regular a lo largo de toda la superficie de dicho producto metálico,
- 30 n) eliminar los productos de reacción del gas reductor después de la reacción con la cascarilla.
19. Un procedimiento según la reivindicación 18, en el que se eliminan los productos de reacción que permanecen en la superficie del producto metálico tratado.
- 35 20. Un procedimiento según la reivindicación 18, en el que la presión oscila por encima de +10 Pa en dichas áreas de presión positiva.
21. Un procedimiento según la reivindicación 18, en el que en dichas áreas de presión negativa la presión oscila por encima de -2 Pa en valor absoluto.
- 40 22. Un procedimiento según la reivindicación 18, en el que el gas reductor se usa en combinación con otros gases inertes y/o reductores.
23. Un procedimiento según la reivindicación 18, en el que el gas reductor es hidrógeno y los gases inertes son preferentemente nitrógeno y/o helio y/o argón.
- 45 24. Un procedimiento según la reivindicación 18, en el que, según la fase n), la concentración vapor de agua se mantiene en cada punto inferior al 5% en volumen.
25. Un procedimiento según la reivindicación 18, en el que el gas reductor se calienta hasta una temperatura comprendida entre 300°C y 1100°C.
- 50 26. Un procedimiento según la reivindicación 18, en el que el calentamiento del producto metálico se lleva a cabo mediante radiación microondas y/o un flujo de convección de calentamiento de gas reductor y/o por inducción y/o por llama y/o por radiación.
- 55 27. Un procedimiento según la reivindicación 18, en el que el calentamiento del gas reductor se lleva a cabo por medio de contacto con materiales refractarios calentados y/o paredes metálicas calentadas.
28. Un procedimiento según la reivindicación 18, en el que el control de la dinámica de fluidos de la capa límite se realiza por medio de una pluralidad de tubos de Venturi que son coaxiales, colocados a una distancia recíproca comprendida entre 10 mm y 1500 mm, y tienen su eje colocado a lo largo de la dirección de transporte del producto metálico.
- 60 29. Un procedimiento según la reivindicación 18, en el que el control de la dinámica de fluidos de la capa límite se realiza por medio de una serie de pares de tubos estando constituido cada par de tubos por un tubo de calentamiento y por un tubo Venturi colocado aguas abajo del tubo de calentamiento, teniendo los tubos del par de tubos ejes perpendiculares a la superficie de dicho producto metálico y estando colocados los tubos a una distancia recíproca comprendida entre 10 mm y 1500 mm.
- 65

ES 2 316 827 T3

30. Un procedimiento según la reivindicación 18, en el que la eliminación de los productos de reacción del gas reductor después de la reacción se realiza por medio de un efecto criogénico y/o de absorción y/o mecánico.

5 31. Un procedimiento según la reivindicación 18, en el que el enfriamiento de dicho producto metálico se realiza por medio de convección forzada de gas inerte.

32. Un procedimiento según la reivindicación 18 y 29, que comprende una etapa de reinyección de gas reductor, después de que se han eliminado los productos de reacción, en el ciclo.

10 33. Un procedimiento según la reivindicación 19, en el que los productos de reacción encontrados en la superficie de dicho producto metálico se eliminan mediante cepillado.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

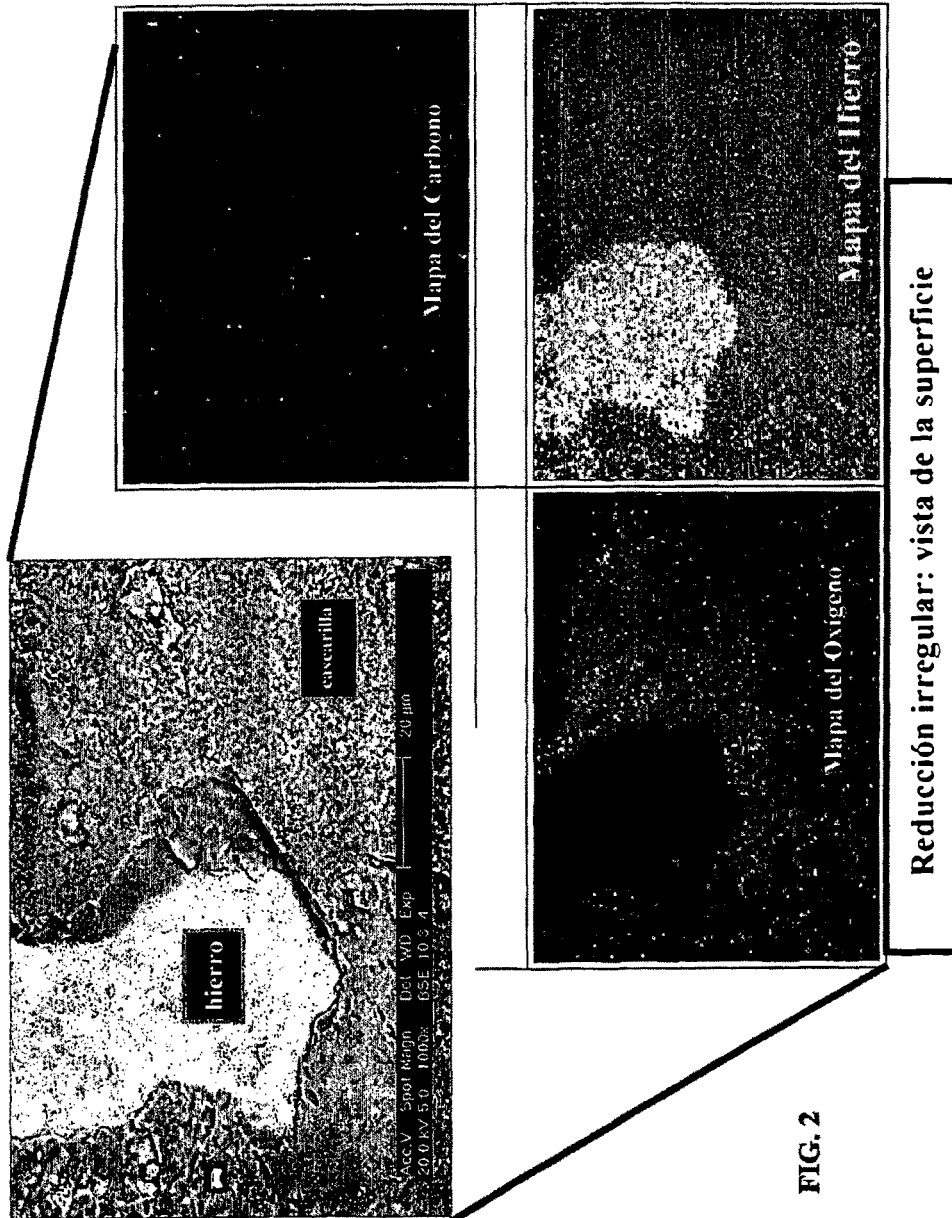
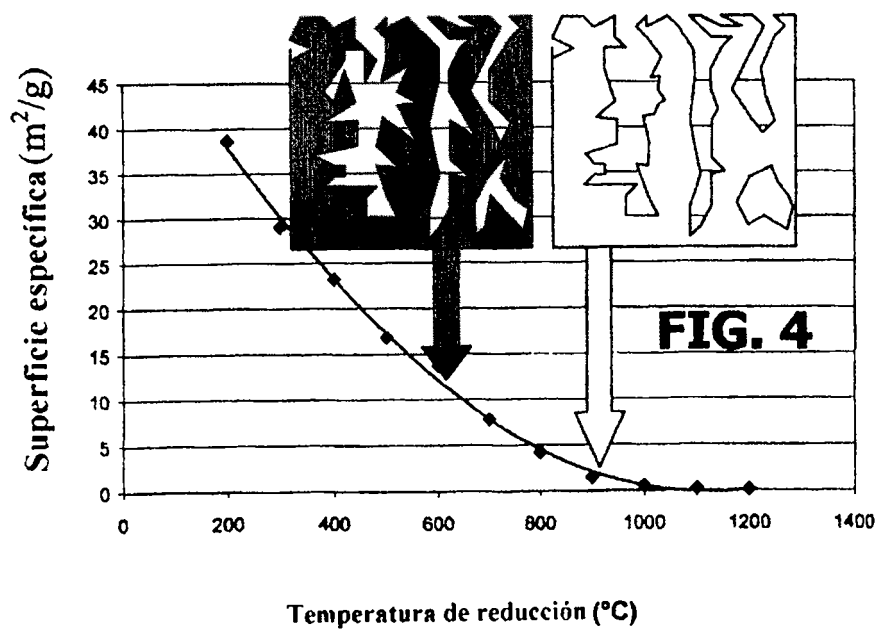
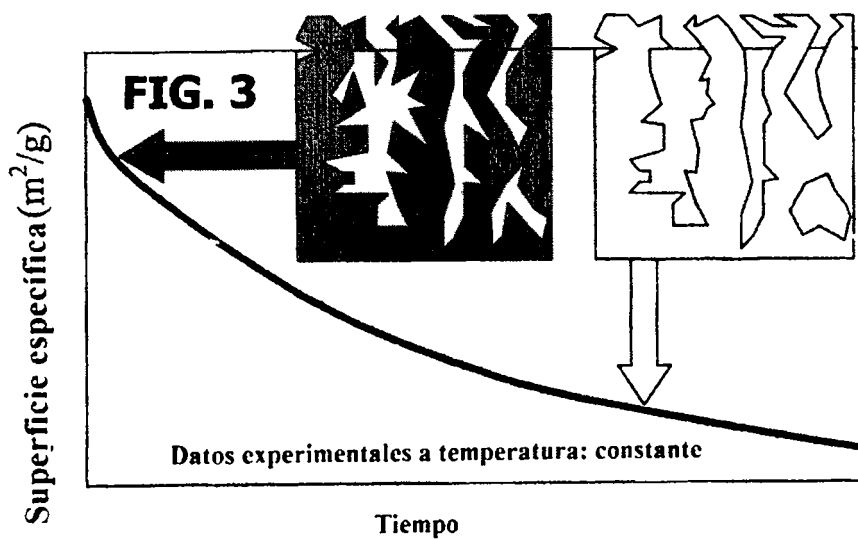
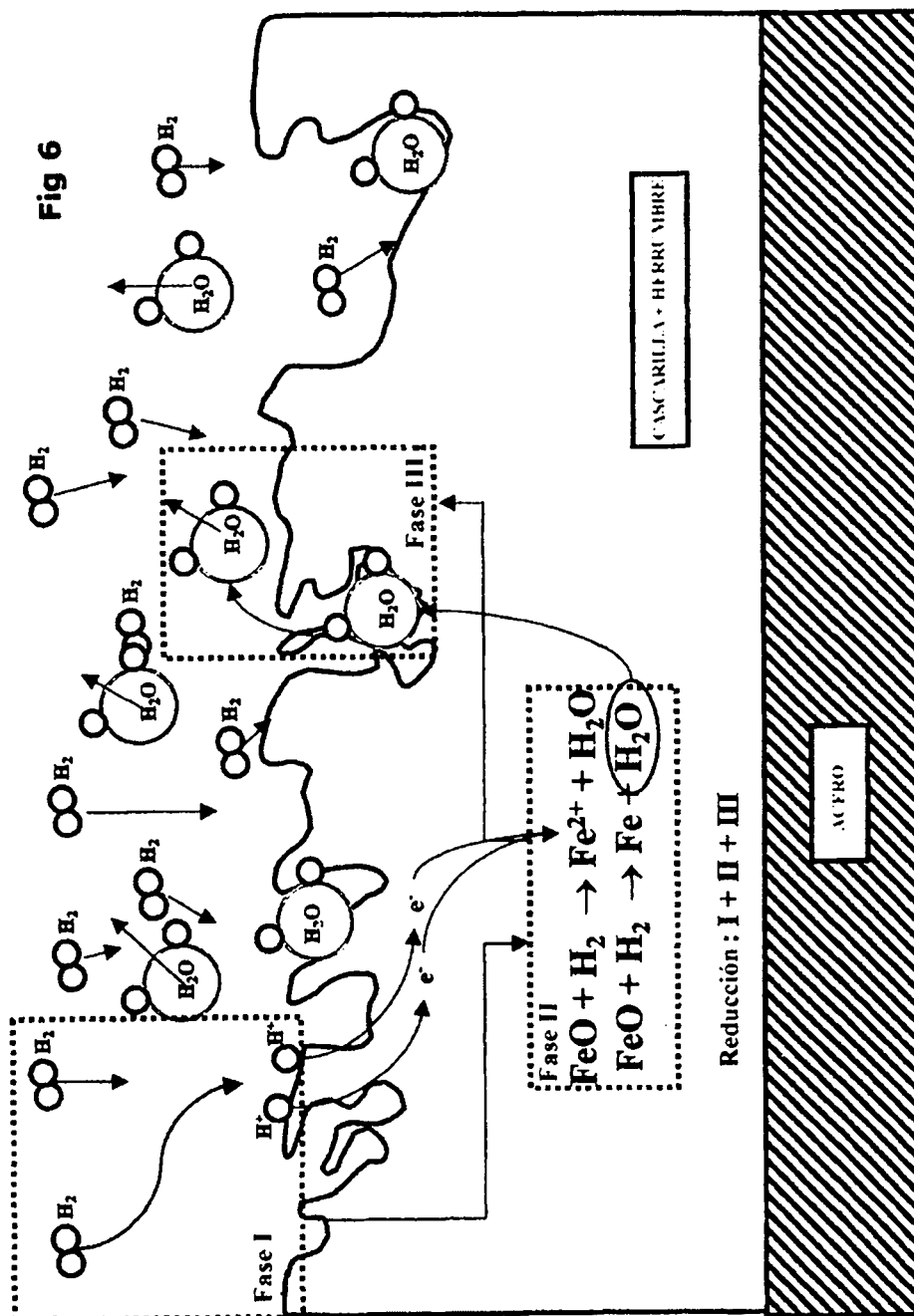
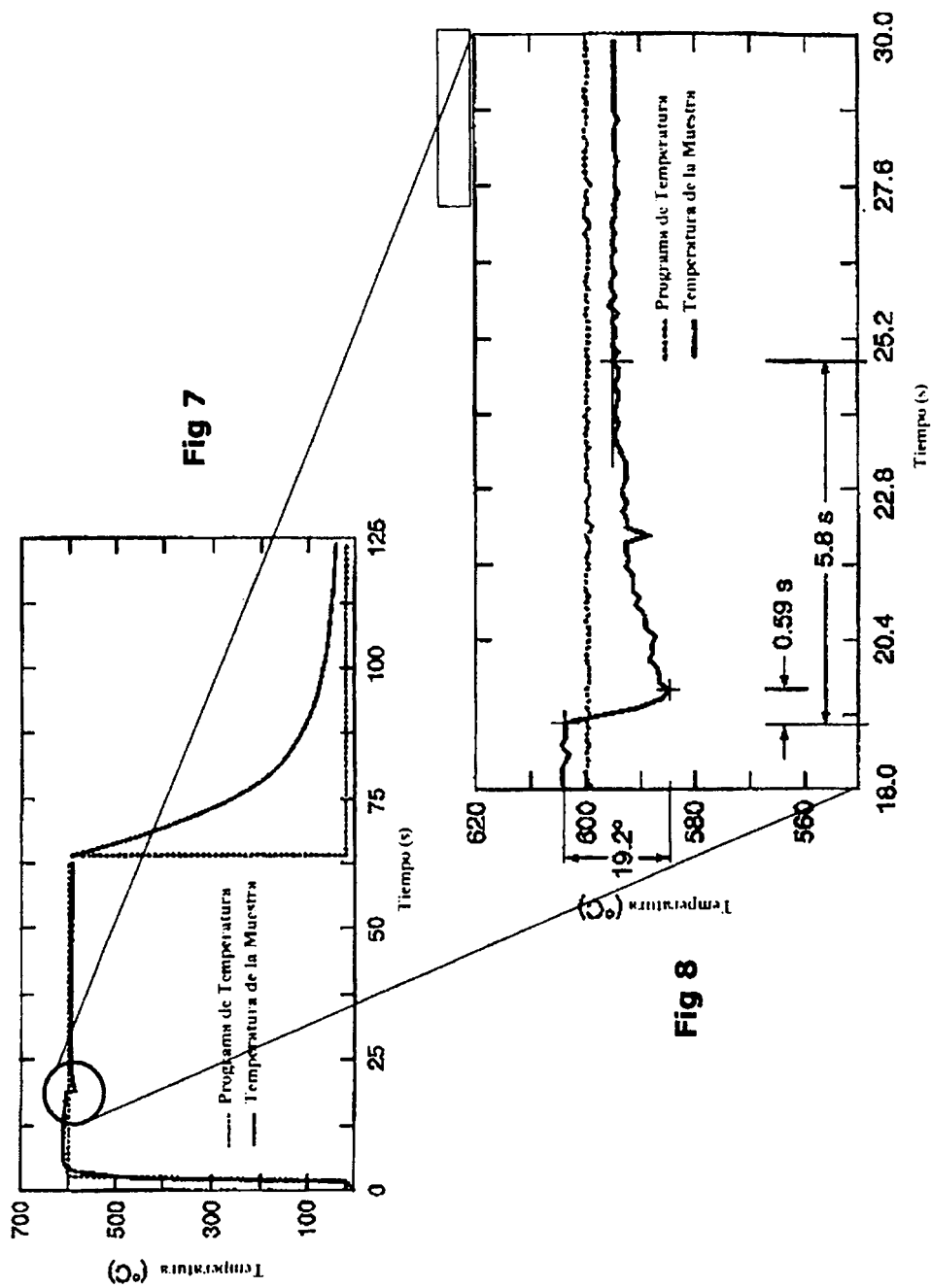


FIG. 2







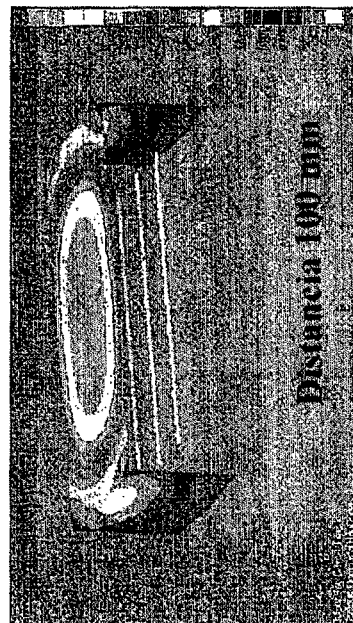
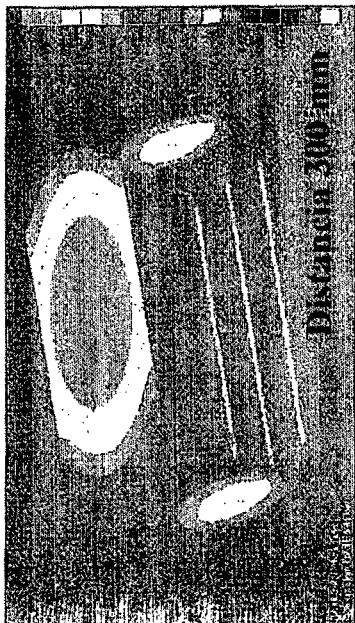
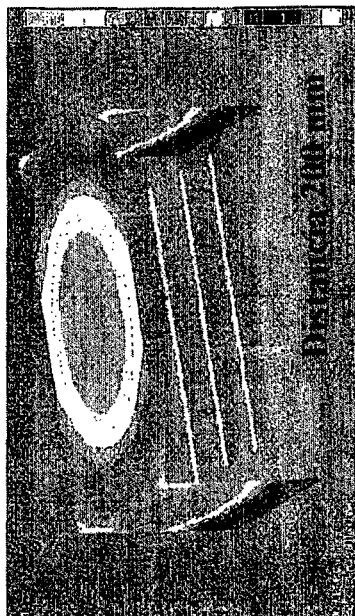


FIG. 10

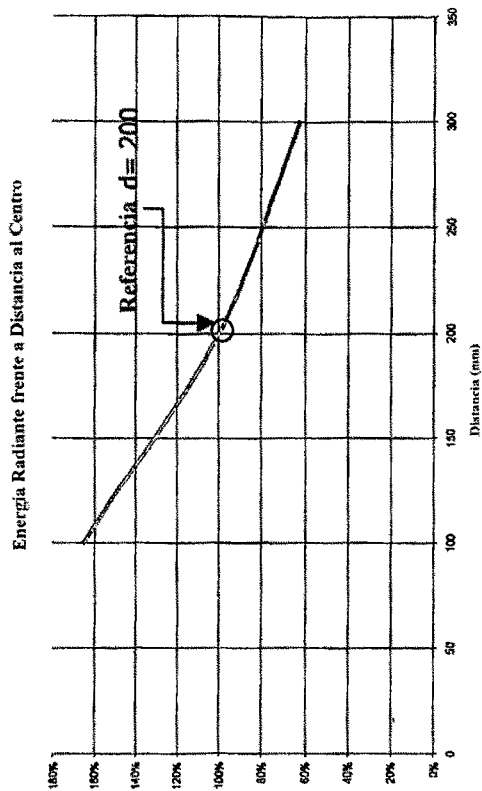


FIG. 11

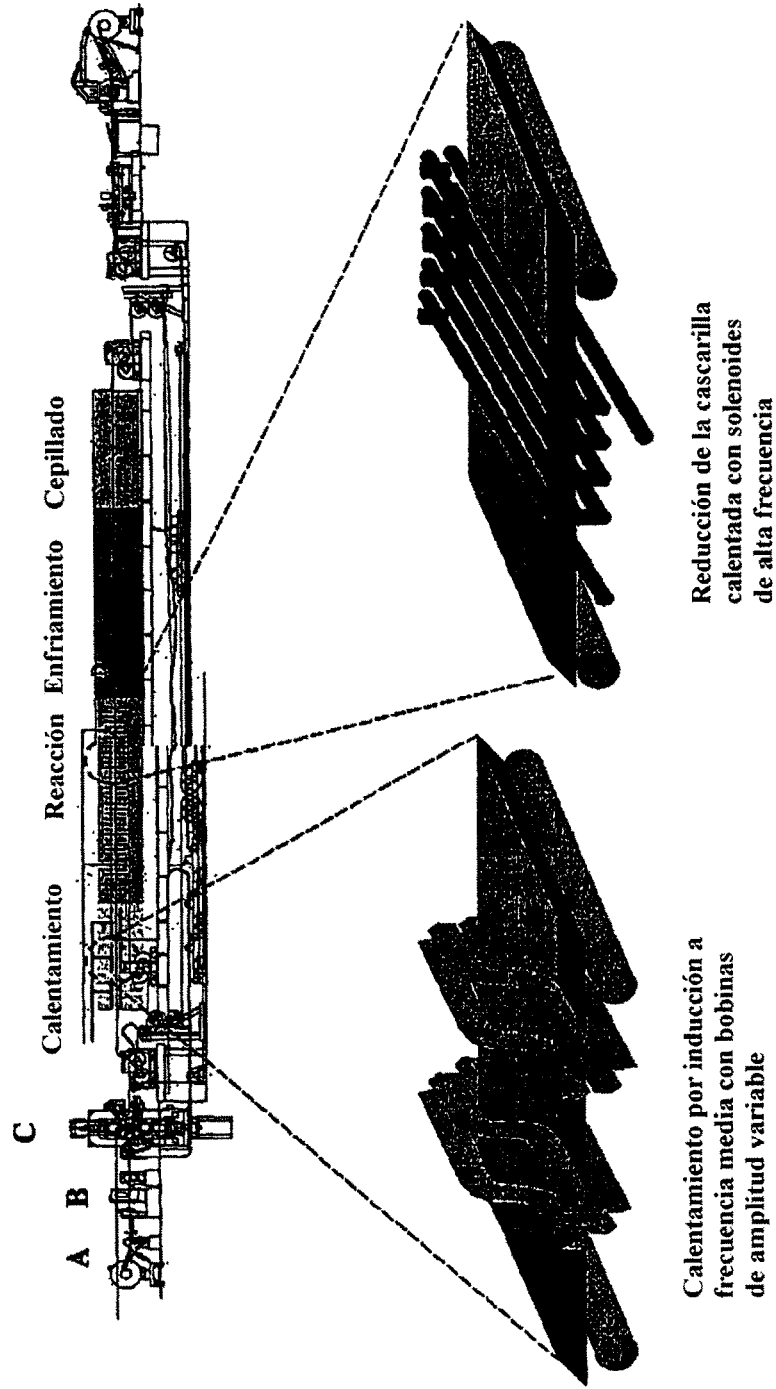
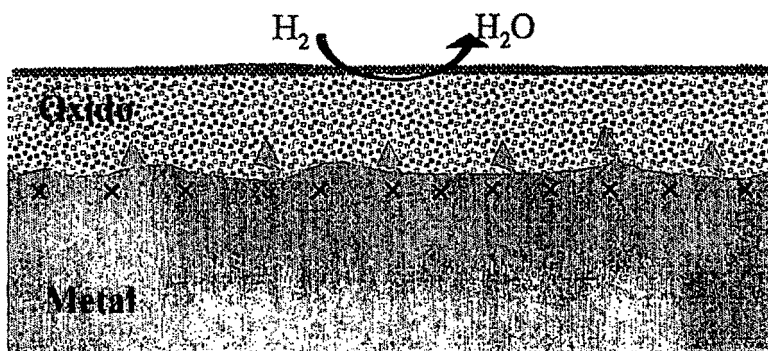
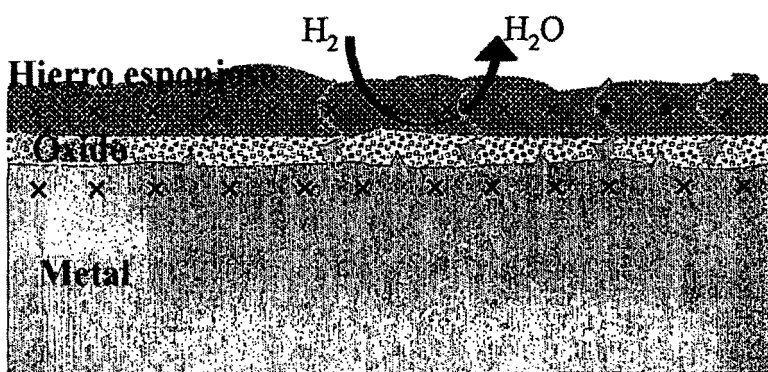


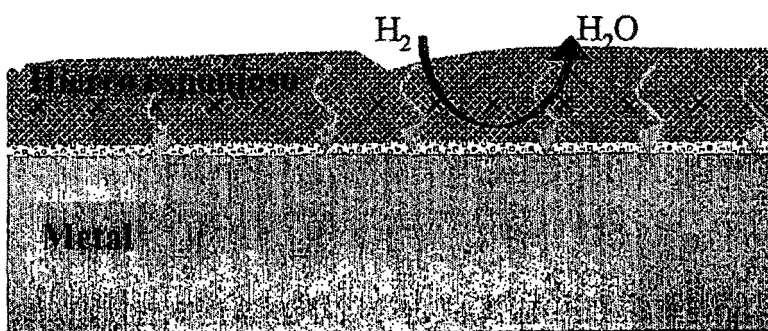
Fig. 12






ETAPA I: reducción de la capa de óxido exterior con calentamiento del metal



ETAPA II: reducción del óxido con calentamiento del metal y del hierro esponjoso



ETAPA III: reducción final del óxido con calentamiento del hierro esponjoso

 *Flujo térmico*
  *Líneas de corriente*

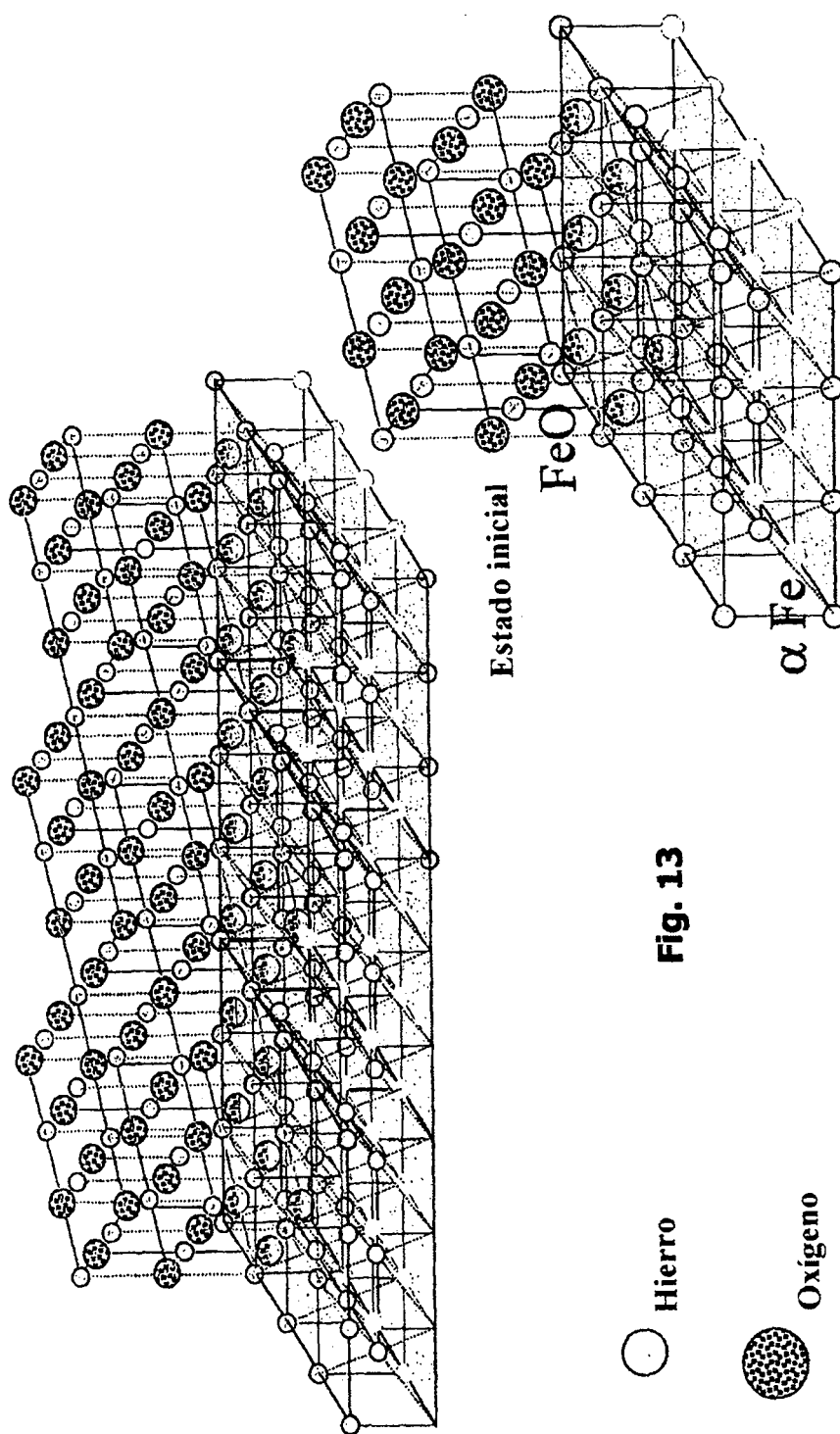


Fig. 13

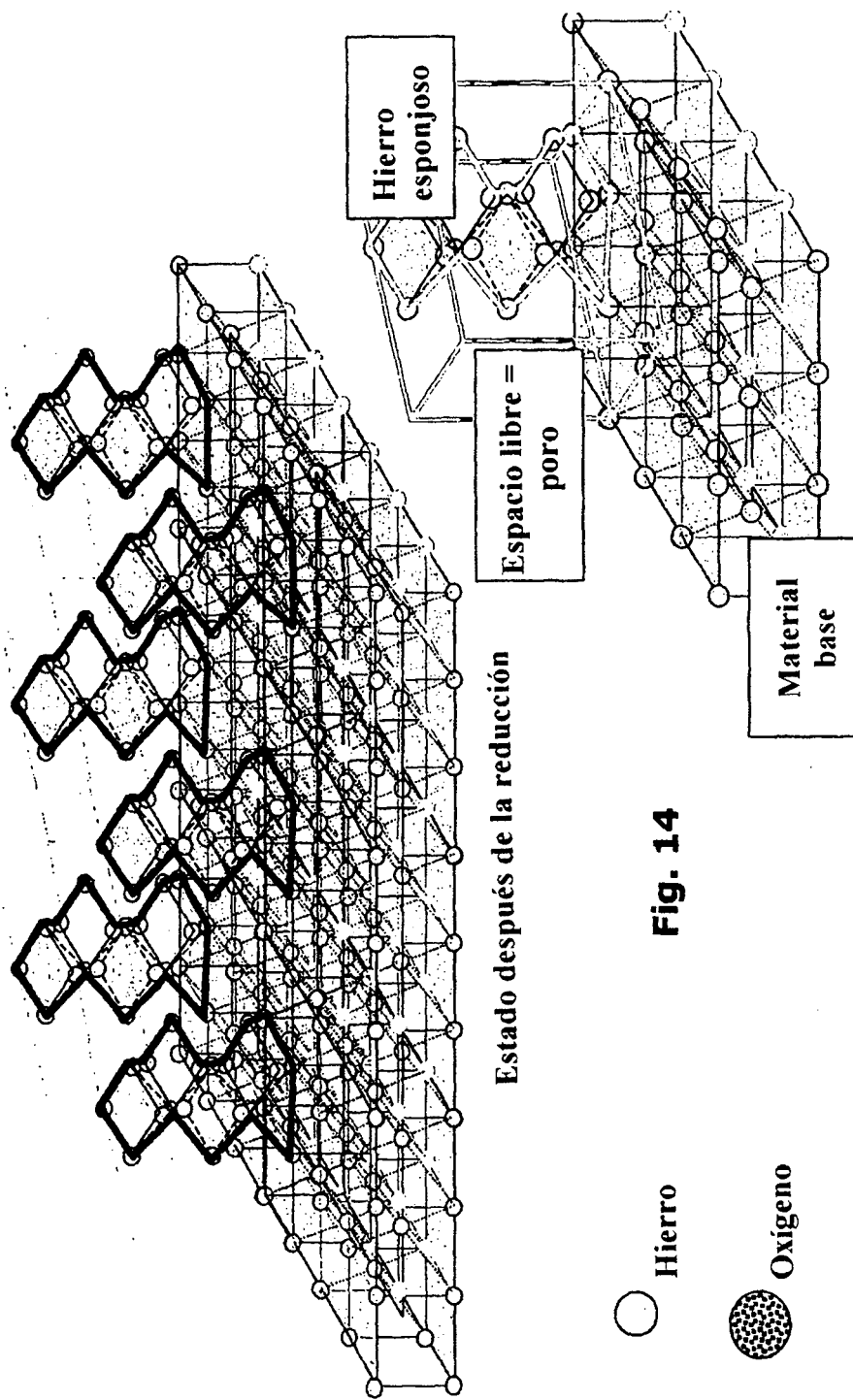


Fig. 14

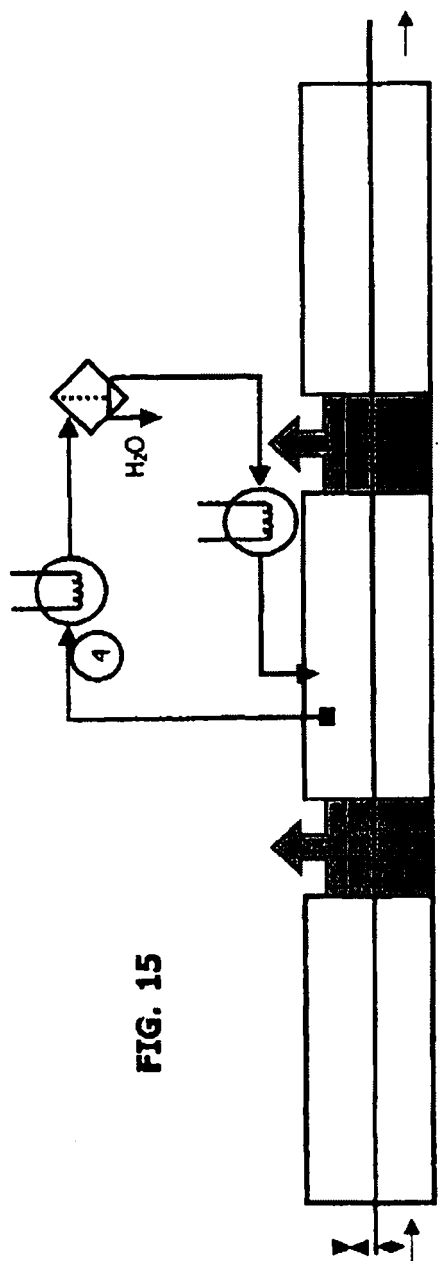


FIG. 15

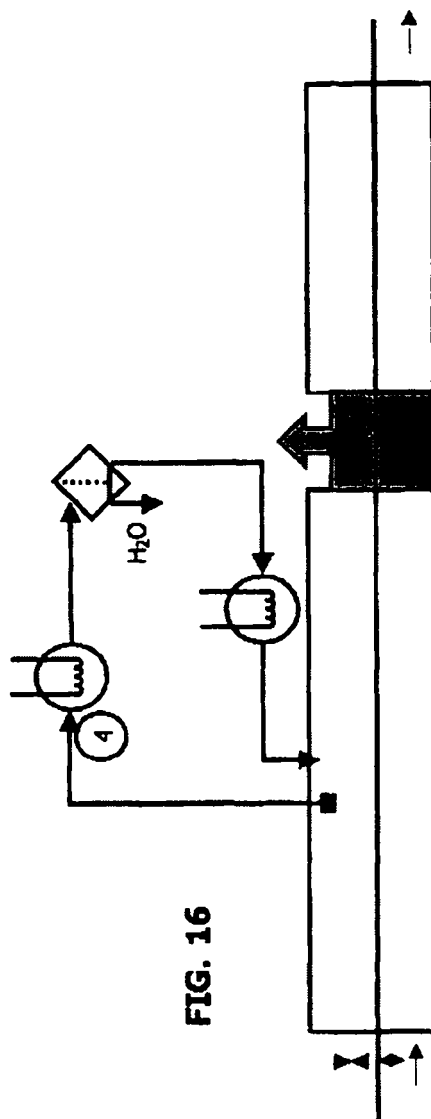


FIG. 16

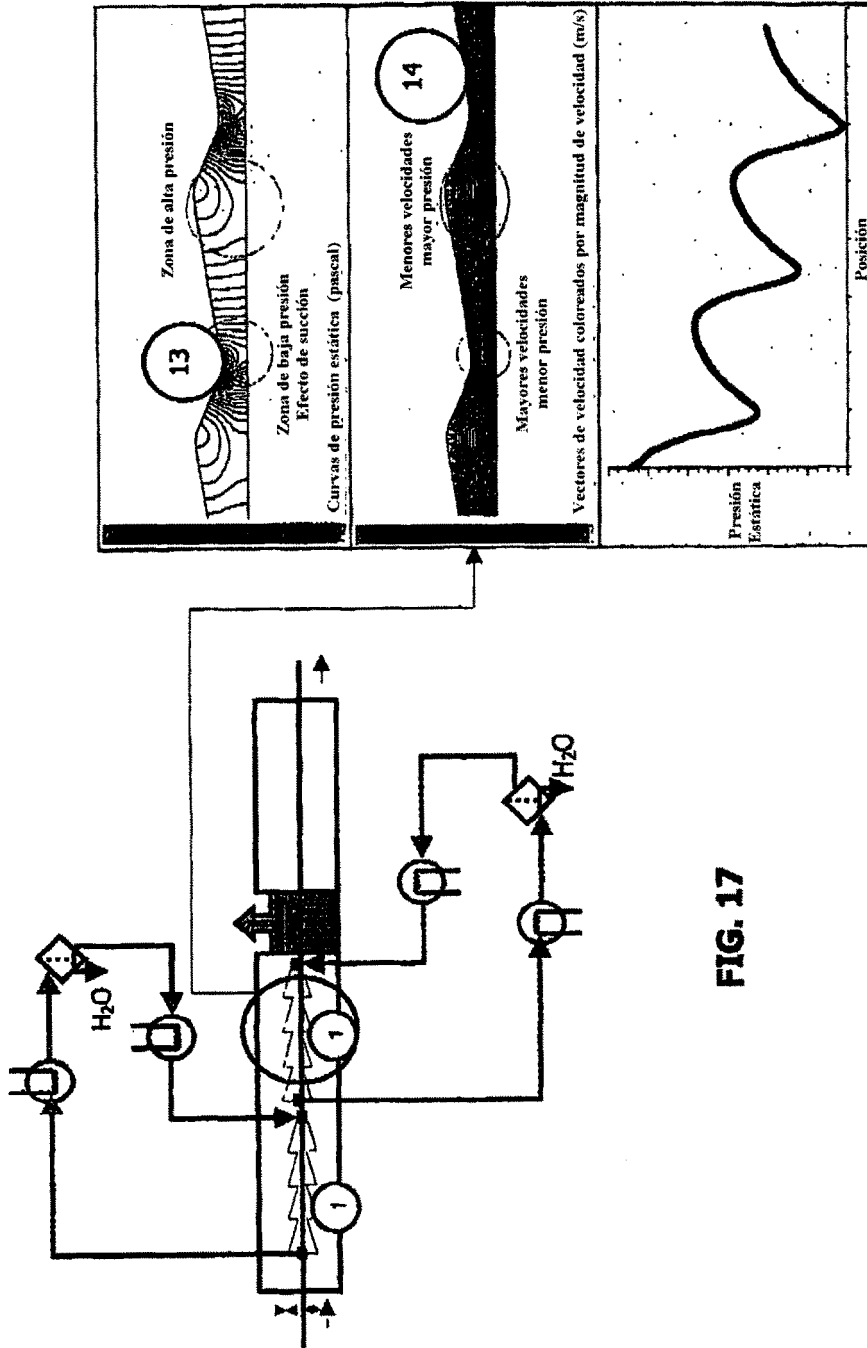


FIG. 17

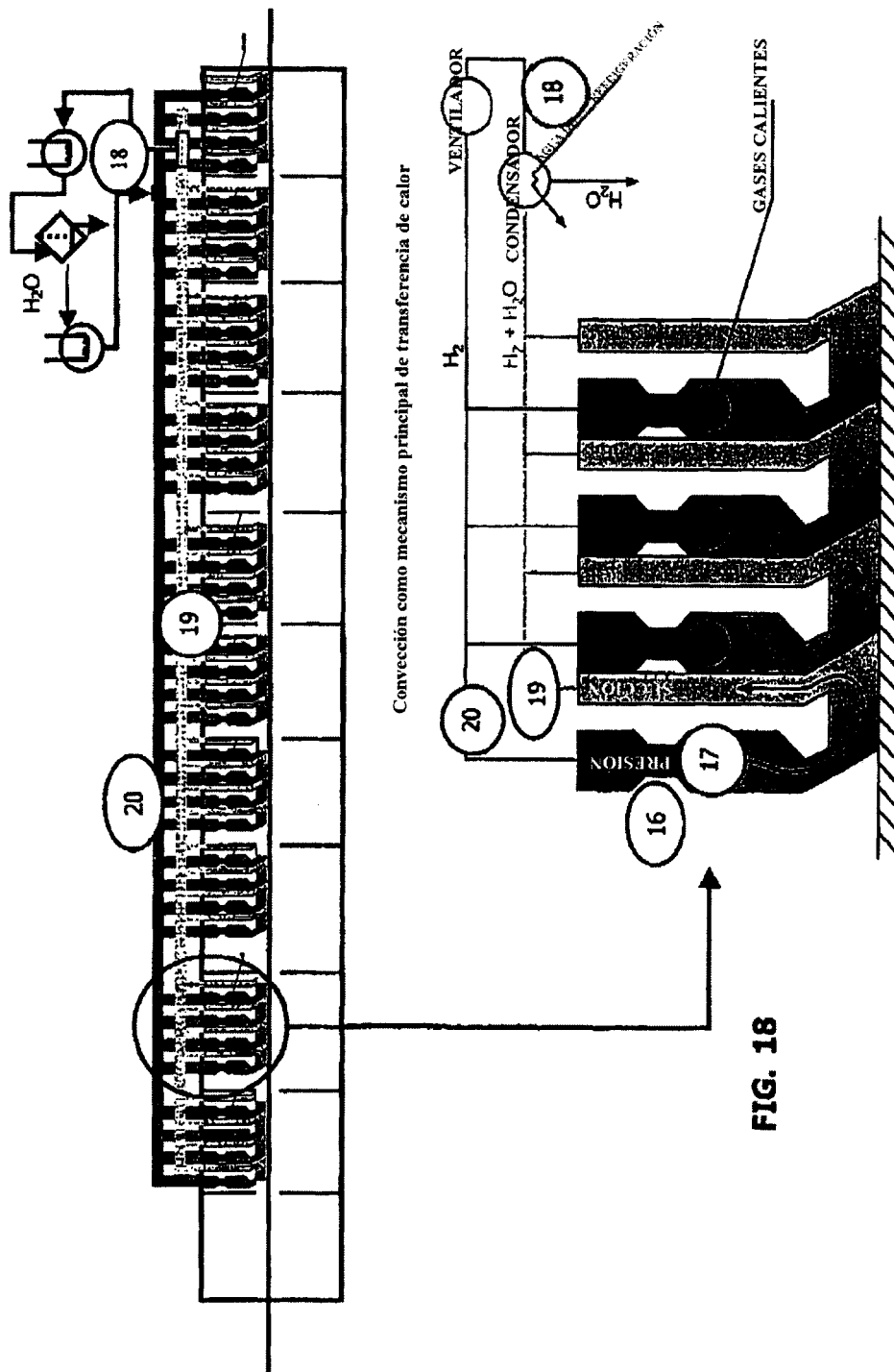


FIG. 18

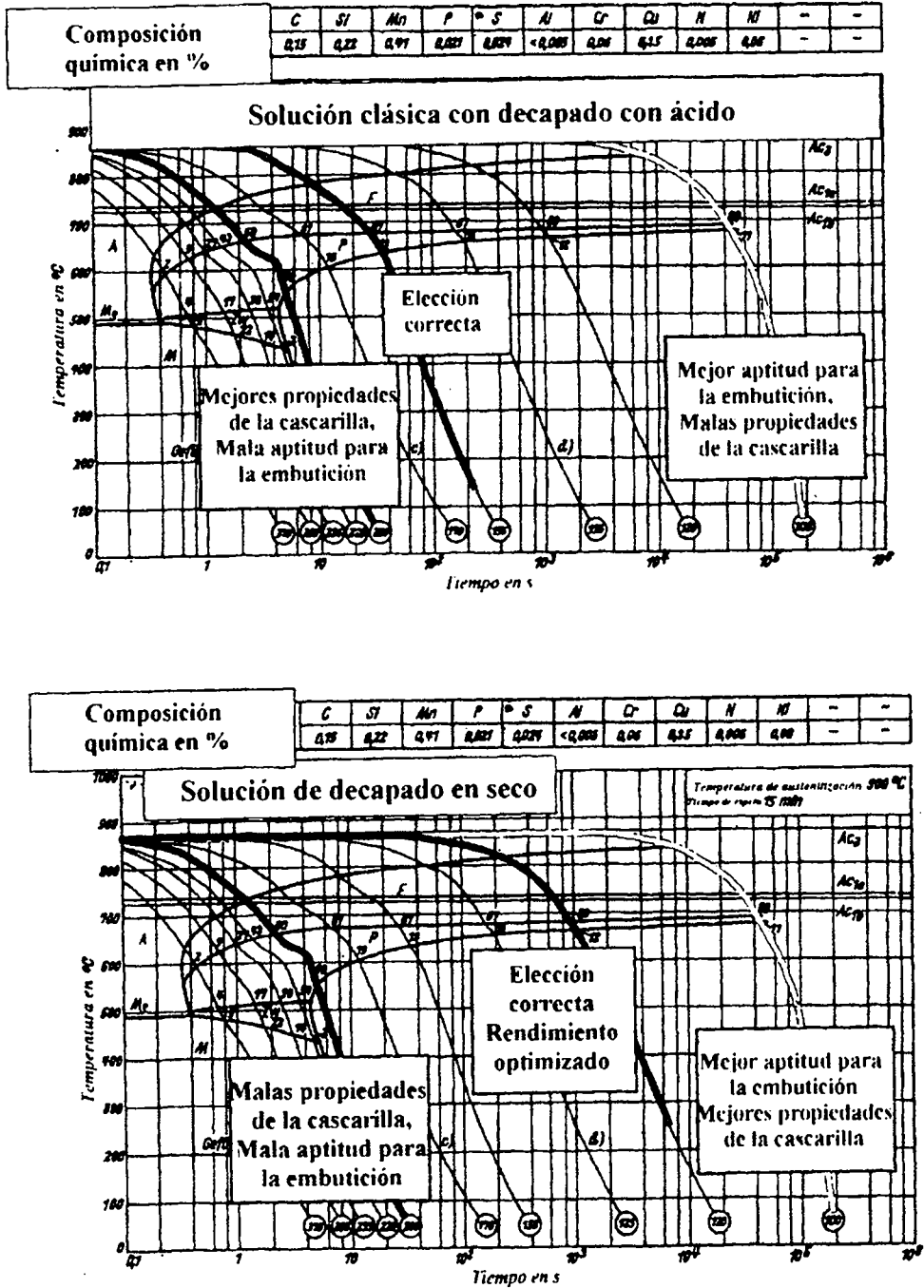
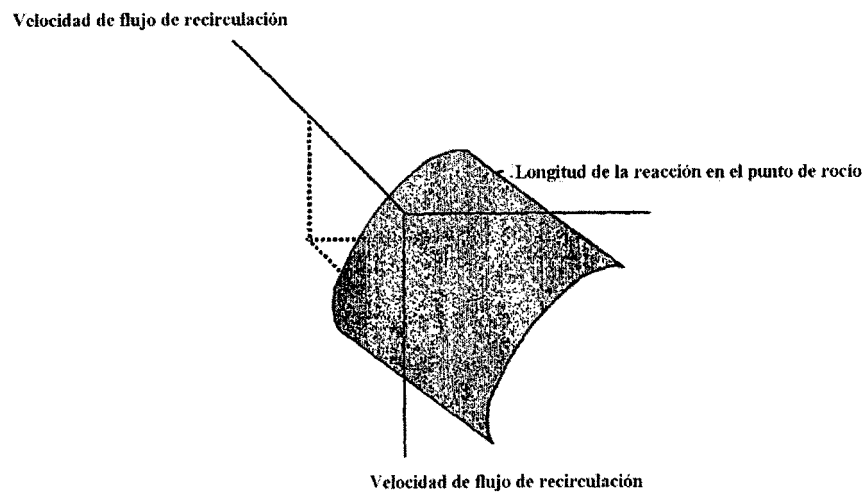
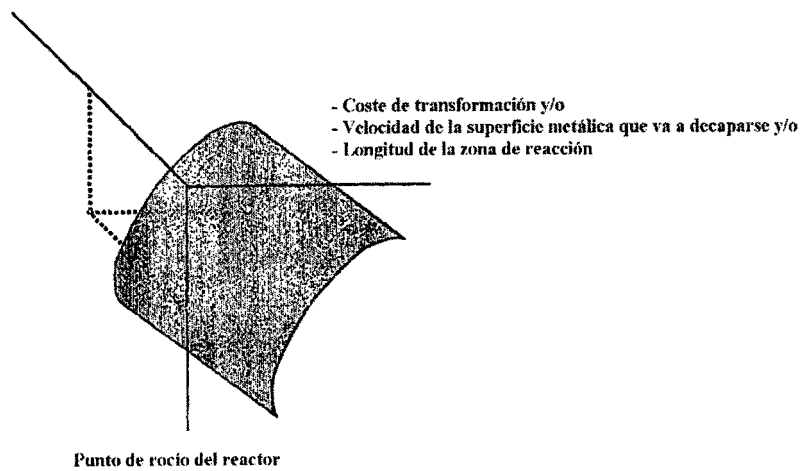


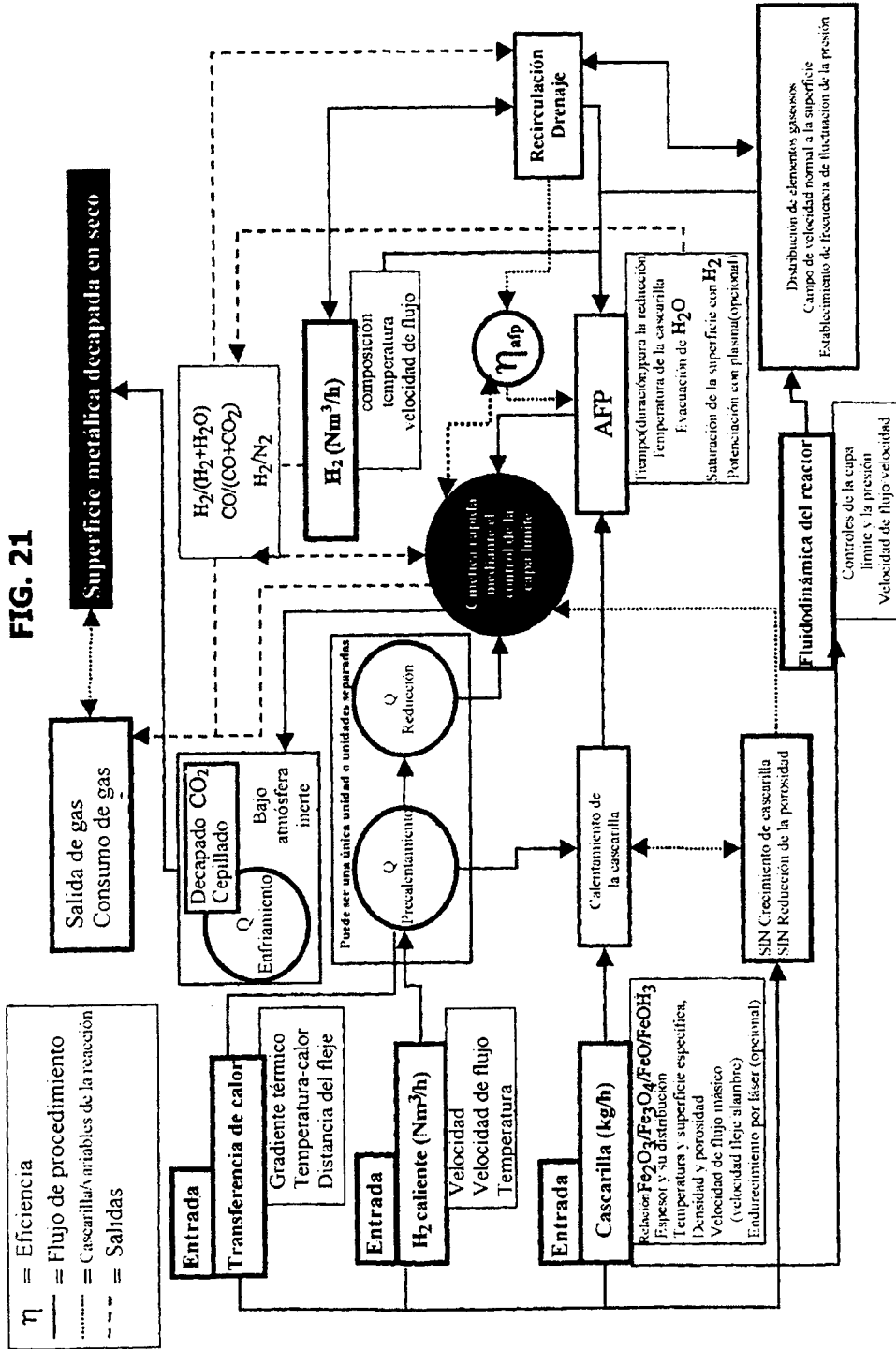
FIG. 19

FIG. 20



Velocidad de flujo de recirculación con punto de rocío fijo





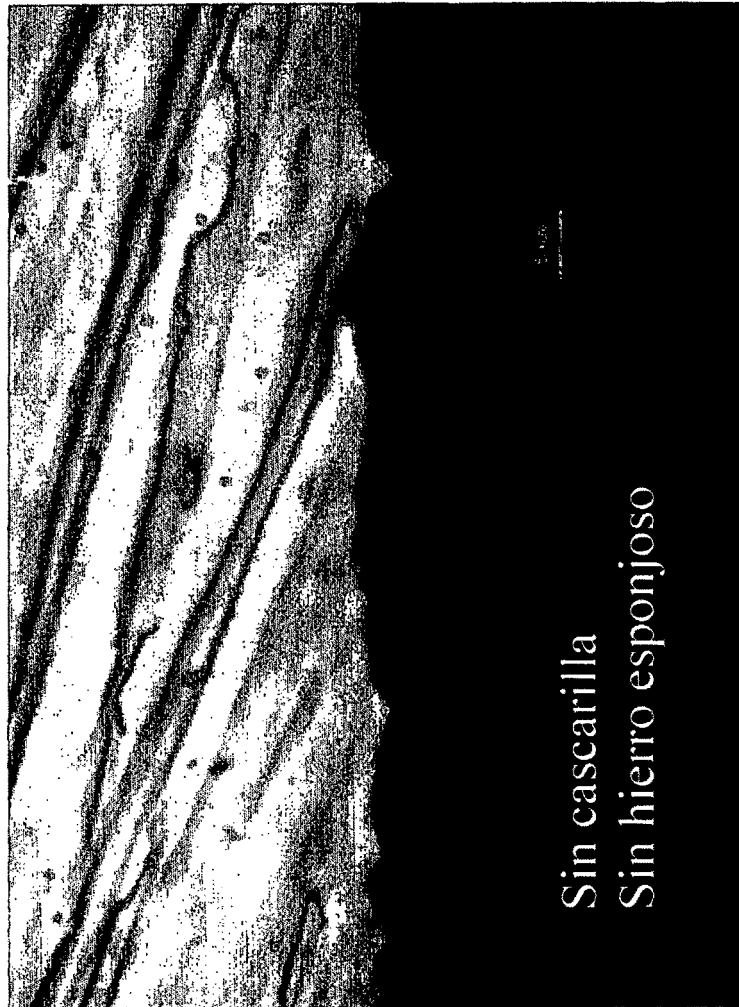


Fig. 22

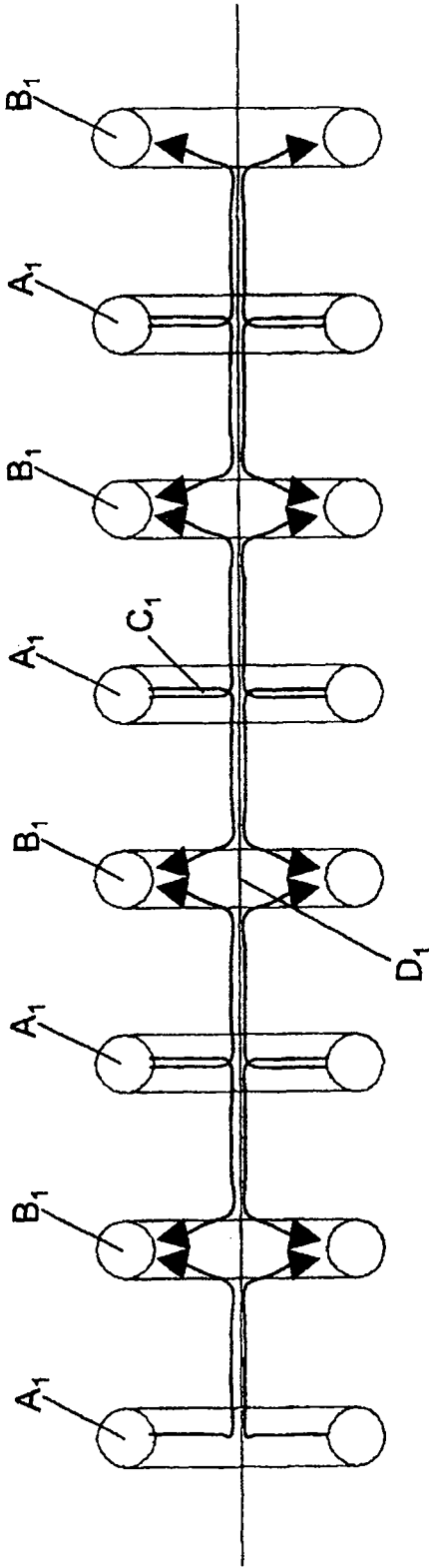


FIG. 23