(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 277 253**

(51) Int. Cl.:
C21C 5/52 (2006.01)
C21C 5/56 (2006.01)
C21C 7/00 (2006.01)
C22B 34/32 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **04729097 .8**
(86) Fecha de presentación : **23.04.2004**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1627085**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **22.02.2006**

(54) Título: **Procedimiento para la recuperación de elementos metálicos, especialmente cromo metálico a partir de escorias que contienen óxido metálicos en el horno de arco eléctrico.**

(30) Prioridad: **24.05.2003 DE 103 23 507**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2007

(73) Titular/es: **SMS Demag Aktiengesellschaft**
Eduard-Schloemann-Strasse 4
40237 Düsseldorf, DE

(72) Inventor/es: **Rollinger, Bernt y**
Reichel, Johann

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la recuperación de elementos metálicos, especialmente cromo metálico a partir de escorias que contienen óxidos metálicos en el horno de arco eléctrico.

La invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de elementos metálicos, especialmente de cromo metálico, a partir de escorias, que contienen óxidos, especialmente óxidos de cromo, en un horno de arco eléctrico, en un convertidor así como en la metalurgia de cuchara.

En la refundición de la chatarra metálica en hornos de arco eléctrico se producen procesos de oxidación, reaccionando los elementos metálicos de la fusión para dar óxidos. En el caso de los aceros inoxidables tales como los aceros que contienen cromo y cromoníquel, ante todo es el cromo, caro, el que se oxida. Paralelamente a ello se reducen de nuevo también los óxidos. En el caso de aceros con un elevado contenido en cromo, la oxidorreducción del cromo con carbono representa, ante todo, un mecanismo básico. En este caso se compensa con una reducción, que transcurre de manera paralela, la oxidación primaria del cromo simultáneamente con el carbono disuelto en la fusión. Esta reacción tiene lugar en la superficie de las burbujas y en el límite entre las fases metal/escoria. El producto de las reducciones, el cromo metálico, se conduce de nuevo hasta la fusión. El monóxido de carbono formado se disipa en la atmósfera del horno tras difusión en burbujas sobre la superficie.

Se producen las reacciones siguientes:

$\{O_2\} = 2[O]$ (1) disociación

$[C] + [O] = \{CO\}$ (2) carburación directa

$2[Cr] + 3[O] = (Cr_2O_3)$ (3) oxidación del cromo

Las reacciones transcurren bajo el equilibrio termodinámico siguiente:

$$K(T) = \frac{\alpha_{Cr}{}^2 p_{CO}{}^3}{\alpha_c{}^3 \alpha_{Cr_2O_3}} \quad (4)$$

donde

$$\log K(T) = -\frac{40536}{T} + 25,63 + p \quad (5)$$

siendo p un parámetro.

Debido a que la reducción del cromo con el carbono es incompleta, llegan cantidades parciales de óxido de cromo en forma de diversas espinelas hasta las escorias. El contenido en cromo en las escorias varía en función del tipo de la conducción del procedimiento y se encuentra por encima del 5%. La economía del procedimiento se basa en la reducción del cromo y en la recuperación del cromo metálico.

Para ello se lleva a cabo, usualmente, al final del tratamiento de la refundición, una reducción separada de las escorias con silicio altamente refinado en forma de FeSi.

Se conoce ya, por la publicación WO 00/79014 A1, una solución para hacer más económico el procedimiento de la recuperación del cromo metálico a partir de escorias que contengan óxido de cromo de los procesos de convertidor o de los procesos en vacío. Se ha propuesto eliminar la etapa convencional del tratamiento de la reducción de la escoria. La escoria, que, por ejemplo, está presente después de un proceso de soplado de oxígeno en un convertidor o en una cuchara, se elimina, en estado no reducido, de la fusión metálica y se carga en un horno de arco eléctrico conectado aguas arriba. Con una adición de carbono y silicio procedente de la chatarra cargada en el horno de arco eléctrico, en caso dado con polvos residuales, se reduce el óxido de cromo en las escorias entonces directamente para dar cromo metálico durante el proceso de refundición.

Se conoce, por la publicación WO 02/33130 A1, la consecución, en un recipiente metalúrgico, en el que se lleva a cabo tanto un proceso de fusión como también un proceso de soplado, especialmente en el caso del procedimiento Conarc, la recuperación del cromo metálico si permanece en el recipiente, en estado no reducido, la escoria formada tras el primer proceso de soplado. La escoria se calienta junto con la carga siguiente en el mismo recipiente, se reduce y a continuación se sangra. A continuación tiene lugar el proceso de soplado siguiente, permaneciendo de nuevo en el recipiente la escoria formada.

A partir de este estado de la técnica, la invención tiene como tarea poner a disposición un procedimiento económico para la recuperación de óxidos, especialmente de óxidos de cromo, a partir de escorias, que se forman en hornos de arco eléctrico según el procedimiento de refundición.

La tarea se resuelve por medio del procedimiento con las características de la reivindicación 1 así como de la reivindicación 6. En las reivindicaciones dependientes se han indicado otros desarrollos ventajosos del procedimiento.

La idea básica de la invención consiste en que se desiste -hasta ahora usual- a la reducción de las escorias tras la fusión durante la primera fusión. La etapa de tratamiento de la reducción de la escoria se llevará a cabo sólo durante la segunda fusión de una segunda carga o bien de cargas ulteriores.

En particular se desarrollan las siguientes etapas del procedimiento: se carga en el horno de arco eléctrico una carga de chatarra y ésta se funde con formación de una fusión metálica y de escoria. Ahora se elimina la etapa de reducción de la escoria, que se lleva a cabo tradicionalmente. La fusión se sangra y la escoria, que contiene una elevada proporción de óxido de cromo y que está saturada con óxido de manganeso-hierro, permanece en el recipiente del horno, en estado no reducido.

Sobre esta escoria se coloca ahora la carga siguiente. Esta carga comprende chatarra así como agentes reductores para la escoria, especialmente carbono y/o silicio. Es recomendable añadir carbono y/o silicio en forma de materiales de aleación ricos en carbono y en silicio. El carbono y el silicio están presentes, por ejemplo, en cargas de cromo, en ferrocromo o en ferroníquel. Éstas cubren la parte preponderante de la reducción. En determinados casos pueden añadirse cargas adicionales de carbono y/o de silicio. Tales como FeSi o bien aluminio. Los agentes reductores pueden estar contenidos también en los polvos residuales añadidos.

Con ayuda de estos agentes reductores se reduce directamente la escoria durante el proceso de fusión bajo la energía eléctrica. En el horno eléctrico tiene lugar, bajo presión atmosférica, una reducción directa del óxido de cromo con carbono o bien con silicio. La oxidación metálica, que se desarrolla durante el proceso de fusión se compensa (en exceso) de este modo mediante reacciones de reducción y se recupera el cromo metálico. A continuación se elimina la escoria. Un procedimiento análogo tiene lugar en el caso de la metalurgia en cuchara, presentándose en este caso el metal ya en forma de fusión.

La realización en hornos de arco eléctrico se mejora considerablemente debido a que el procedimiento se lleva a cabo según la forma de trabajo con una cola de metal residual. Por medio de una cola de metal se aumenta sensiblemente la calidad de la reducción de la escoria. En este caso no se sangra la primera fusión por completo sino que únicamente se sangra parcialmente quedando remanente una cola de metal en el recipiente de la fusión. Esto tiene la ventaja de que la escoria permanece flotando en el horno sobre la cola metálica y, de este modo, no se fija o bien se encostra sobre el fondo del horno. Para este desarrollo ventajoso se combina una campaña de fusión en una fase de fusión de constitución, una fase de fusión de acabado así como en una fase de la refundición y de la reducción, que tiene lugar entre las dos anteriores, y que se repite. En contra de lo que ocurre en el caso del procedimiento conocido del procedimiento Conarc, que está compuesto por la refundición y por el soplado con oxígeno para la obtención del acero, el procedimiento presente se refiere a la recuperación del cromo durante la refundición en un horno de arco eléctrico, siendo el procedimiento comparativamente más sencillo y más corto. Tampoco son comparables los contenidos en cromo; los contenidos en cromo de las escorias en el caso de la refundición son más bajo y se encuentran aproximadamente entre el 14 y el 15%.

El procedimiento propuesto es aplicable, especialmente, en el caso de los aceros inoxidables que contengan cromo o cromoníquel. En función del conjunto de la tecnología, es decir de una tecnología para acero inoxidable sin un tratamiento separado de reducción de la escoria en un horno de arco eléctrico, puede configurarse este procedimiento de una manera óptima desde el punto de vista de los costes y de la energía. Para el procedimiento carece de importancia el que las escorias se encuentren en un estado sólido, líquido o en un estado intermedio. Esto tiene únicamente un efecto sobre el tiempo de refundición y sobre el consumo de energía en el horno de arco eléctrico.

El remezclado, necesario para la reducción en el caso del proceso de fusión, se generará, preferentemente, por medio de gases inertes, que se introducirán en el horno de arco eléctrico a través de toberas de limpieza, situadas en el fondo, y/o por medio de de toberas laterales y/o por medio de una lanza situada en la parte superior. De este modo se aumenta la superficie de reacción entre la escoria y el metal.

En conjunto, el procedimiento propuesto presenta las ventajas adicionales siguientes:

- reducción del tiempo total para el tratamiento de la fusión de hasta 15 minutos según el tipo de tecnología, puesto que se desiste a la conocida etapa de la reducción por separado
- reducción del consumo de FeSi
- reducción del consumo de formadores de escoria
- elevado rendimiento de la fusión metálica

- aumento de la duración de vida del material refractario del horno
- aumento de la duración de vida de las toberas laterales/tobaras de limpieza
- economía energética mejorada del horno de arco eléctrico
- grado de pureza mejorado del metal.

Las etapas individuales del procedimiento se describen a continuación detalladamente por medio de la figura única, que muestra, en forma de un esquema de flujos, la conducción del metal en el procedimiento EAF o bien de horno con arco eléctrico.

En una primera etapa se funde una fusión de constitución sin cola. Para ello se funde una carga de chatarra con formación de una fusión metálica y de escorias. La fusión se sangra, desde luego, únicamente en parte de tal manera, que permanezca en el recipiente del horno una cola metálica con escoria nadando sobre la misma. La escoria se encuentra en estado no reducido.

En las fases de fusión y reducción siguientes se carga chatarra sobre esta cola metálica con escorias. Además se añaden agentes reductores para la escoria, tales como carbón y silicio. Durante el proceso de refundición se reduce la escoria. En este caso se desarrollan las reacciones de reducción

$$(Cr_2O_3) + 3[C] = 2[Cr] + 3\{CO\}$$

$$2(Cr_2O_3) + 3[Si] = 4[Cr] + 3(SiO_2)$$

con carbón o bien con silicio. En este caso se reduce el contenido en óxido de carbono en la escoria a valores menores que el valor inicial.

La escoria, ahora reducida, se sangra. En el desarrollo ulterior se sangra la fusión, desde luego a su vez sólo parcialmente con permanencia de una cola metálica sobre el fondo del recipiente del horno. Sobre esta cola metálica se carga de nuevo. La escoria, que se forma de nuevo durante la refundición, se reduce directamente de nuevo. Estas etapas se repetirán para cada fusión de una campaña. Cuando se haya concluido la campaña, no se producirá un sangrado parcial, sino que se llevará a cabo un sangrado total de la fusión junto con la cola metálica.

El procedimiento puede llevarse a cabo en un horno de arco eléctrico o en otros hornos de fusión así como en la metalurgia de cuchara o en la metalurgia de convertidor o en otros recipientes metalúrgicos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la recuperación de elementos metálicos, especialmente de cromo metálico, a partir de escorias, que contienen óxidos, especialmente óxidos de cromo, en un horno de arco eléctrico con las etapas siguientes:

a) alimentación de una carga en el horno de arco eléctrico,

b) refundición de la carga con formación de una fusión metálica y de escorias;

c) sangrado de la fusión con permanencia de las escorias, en estado no reducido, en el recipiente del horno;

d) alimentación de otra carga, que presenta chatarra así como agentes reductores para la chatarra, tales como carbón y/o silicio y/o aluminio,

e) refundición y reducción directa de la escoria, especialmente del óxido de cromo, mediante el agente reductor procedente de la carga durante el proceso de fusión;

g) sangrado de la fusión y de la escoria reducida.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende

la refundición de una fusión de constitución al inicio de una campaña de fusión;

un sangrado parcial de la fusión en la etapa c) con remanencia de una cola metálica en el recipiente del horno;

un aporte de otra carga sobre la cola de metal remanente y la escoria;

un sangrado parcial de la cola metálica una vez realizada la fusión y la reducción de la escoria;

la repetición de las etapas de la carga, de la fusión y de la reducción de la escoria para cada fusión de la campaña o finalización mediante el sangrado completo de una fusión de acabado junto con la cola metálica.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque

se cargan los agentes reductores, constituidos por carbón y/o silicio y/o aluminio, en forma de materiales de aleación con elevados contenidos en carbón y en silicio.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque

se cargan polvos residuales como agentes reductores para las escorias que contienen, especialmente, cromo.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque

se lleva a cabo un removido por medio de gases inertes, que son introducidos a través de toberas de limpieza, situadas en el fondo, y/o a través de toberas laterales en el horno de arco eléctrico y/o a través de una lanza situada en la parte superior.

6. Procedimiento para la recuperación de elementos metálicos, especialmente cromo, a partir de escorias, que contienen óxidos, especialmente óxidos de cromo, en la metalurgia de cuchara o de convertidor con las etapas siguientes:

a) conducción de una primera fusión metálica con escorias hasta una cuchara o hasta un convertidor,

b) después del tratamiento de la fusión, especialmente por medio de oxígeno, sangrado de la fusión con remanencia de una escoria en estado no reducido en la cuchara o en el convertidor,

c) aporte de una segunda fusión junto con agentes reductores para la escoria, tales como carbón y/o silicio y/o aluminio,

d) removido de la fusión con la escoria y, en este caso, reducción directa de la escoria, especialmente del óxido de cromo, por medio de los agentes reductores,

g) sangrado de la fusión y de la escoria reducida.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque comprende

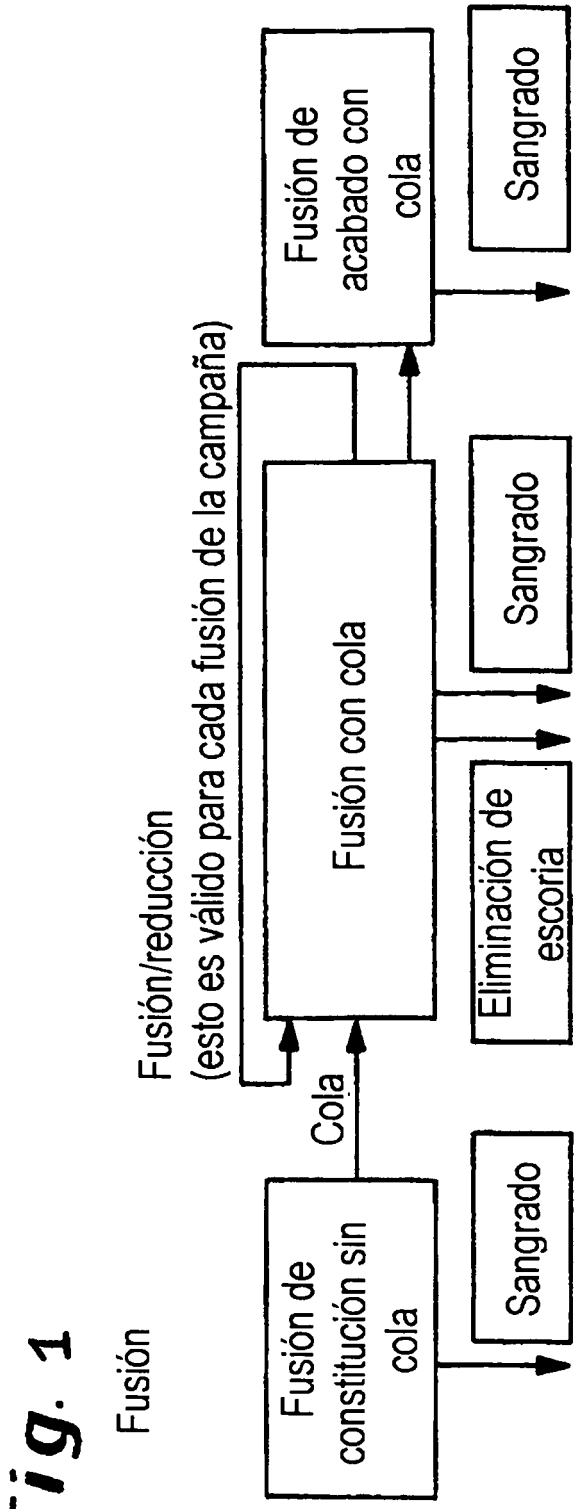
un sangrado parcial de la fusión en la etapa b) con remanencia de una cola metálica en la cuchara;

una carga de otra fusión sobre la cola metálica remanente y la escoria;

un sangrado parcial de la fusión metálica en la etapa g) una vez verificada la reducción de la escoria;

repetición de las etapas de carga y de reducción de la escoria en cada fusión de la campaña o finalización mediante sangrado total de una fusión de acabado junto con la cola metálica.

Fig. 1


Fusión
Fusión de constitución sin cola
Sangrado
Cola
Fusión/reducción
(esto es válido para cada fusión de la campaña)
Fusión con cola
Eliminación de escoria
Sangrado
Fusión de acabado con cola
Sangrado