



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 266**

51 Int. Cl.:
C21B 13/08 (2006.01)
C21B 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07825975 .1**
96 Fecha de presentación : **31.07.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2057294**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.05.2009**

54 Título: **Procedimiento para la producción comercial de hierro.**

30 Prioridad: **01.08.2006 ZA 06/6360**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.09.2011

73 Titular/es: **IRON MINERAL BENEFICIATION
SERVICES (PROPRIETARY) LIMITED**
27 Fricker Road Illovo
2196 Johannesburg, ZA

72 Inventor/es: **Pretorius, Gerard y
Oldnall, Derek Roy**

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 365 266 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción comercial de hierro.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción comercial de hierro. Asimismo, se refiere a un conjunto de reactor y a un vehículo para su utilización en la producción comercial de hierro.

10 En tiempos históricos, el hierro se producía reduciendo óxido de hierro con carbón vegetal. En este proceso, el carbón vegetal actuaba como fuente de calor y como agente reductor. El producto era una aleación que consistía en aproximadamente un 96,5% de hierro y aproximadamente un 3,5% de carbono. Posteriormente, se substituyó el carbón vegetal por coque. En la actualidad, el hierro se produce en gran parte a partir de los minerales de hierro hematita (Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4) mediante reducción carbotérmica en un alto horno a temperaturas de aproximadamente 2000°C. En este proceso, se alimentan el mineral de hierro, el carbono en forma de coque y un fundente tal como caliza en la parte superior del horno y se fuerza un chorro de aire calentado hacia la parte inferior del horno. En el horno, el coque reacciona con el oxígeno en el chorro de aire produciendo monóxido de carbono y el monóxido de carbono reduce el mineral de hierro a hierro, oxidándose hasta dióxido de carbono en el proceso. El hierro producido en este proceso se denomina arrabio. Como resultado de la alta velocidad de flujo de gas en los altos hornos, el óxido de hierro y el coque deben estar en una forma particulada relativamente gruesa, preferentemente con tamaños de partícula mayores de aproximadamente 6 mm. Si el tamaño de partícula es sustancialmente inferior a 6 mm, la materia prima simplemente se expulsará por soplado de la parte superior del alto horno por la corriente de gas. Además, existen problemas inherentes asociados con el funcionamiento de los altos hornos en la prevención de la formación de zonas calientes y frías que pueden dar como resultado retrorreacciones y reacciones de competición.

25 En la minería, el transporte y el almacenamiento de mineral de hierro y carbón, se producen grandes cantidades de finos de óxido de hierro y finos de carbón, habitualmente denominados menudos de carbón. Se produce también óxido de hierro finamente dividido como subproducto tanto en la producción de cobre, por ejemplo en el caso de Phalaborwa Mining Corporation en Sudáfrica o Freeport (Grasberg) en Indonesia y a partir de la calcinación de FeS_2 en la producción de ácido sulfúrico. Estos materiales finamente divididos podrían proporcionar una fuente de material de partida para la producción de hierro. El documento DE 2020306 describe un horno rotativo junto con un procedimiento de reducción directa de óxido de hierro para material de grano fino. Este documento no trata el tiempo de contacto del material dentro del horno rotativo, el funcionamiento de un procedimiento de este tipo a escala comercial grande ni trata las velocidades de gas superficial en el horno rotativo. Además, este documento no trata el calentamiento eléctrico del horno rotativo.

35 El documento GB 1138695 describe un procedimiento de reducción de óxido de hierro en estado sólido que utiliza material que contiene óxido de hierro de desecho fino. Este material o bien se mezcla con un material más grueso para obtener una distribución de tamaño de partícula deseada o bien el material se aglomera en primer lugar. Este documento trata la utilización de un horno alimentado con gas, pero este documento no trata las velocidades de gas superficial dentro del horno/reactor.

45 "Solid-based Processes for the Direct Reduction of iron", Zervas T *et al* (International Journal of Energy Research, Wiley, Chichester GB, vol. 20, n.º 3, marzo de 1996, páginas 255-278), describe procedimientos a base de sólidos convencionales para la reducción directa de hierro. Este documento establece que el tamaño mínimo del mineral de hierro debe ser superior a 5 mm. Este documento no trata el calentamiento externo del horno rotativo, ni trata las velocidades de gas superficial dentro del horno/reactor.

50 Sin embargo, por los motivos expuestos anteriormente, a menos que estos materiales se granulen en primer lugar, no pueden utilizarse en altos hornos, pero la granulación no es viable económicamente. Un objetivo de la invención es abordar este problema.

Según una forma de realización descrita en la presente memoria, se proporciona un procedimiento para la producción de hierro a partir de un material que contiene óxido de hierro tal como se describe en la reivindicación 1. El procedimiento puede incluir poner en contacto un material que contiene óxido de hierro con un intervalo de distribución de tamaño de partícula con un d^{90} inferior a 2 mm, con un material que contiene carbono con un intervalo de distribución de tamaño de partícula con un d^{90} inferior a 6 mm, en un reactor a escala comercial a una temperatura de entre 900°C y 1200°C durante un tiempo de contacto suficiente para reducir el óxido de hierro hasta hierro.

60 De manera preferida, sustancialmente todo el material que contiene óxido de hierro se reduce hasta hierro.

Tal como es bien conocido por los expertos en la materia, d^{90} significa que por lo menos el 90% del material presenta un tamaño de partícula inferior al especificado, es decir un d^{90} de 2 mm significa que por lo menos el 90% del material particulado presenta un tamaño de partícula inferior a 2 mm. d^{90} se escribe también a menudo simplemente como d_{90} .

La expresión “reactor a escala comercial” se refiere a un reactor que puede producir de manera rutinaria por lo menos 1000 kg/h de hierro.

5 El material que contiene óxido de hierro puede presentar a d^{90} inferior a 1 mm. Preferentemente, el material que contiene óxido de hierro presenta un d^{90} inferior a 500 μm .

El material que contiene carbono puede presentar un d^{90} inferior a 2 mm. Preferentemente, el material que contiene carbono presenta un d^{90} inferior a 1 mm.

10 El tiempo de contacto puede estar comprendido entre 30 minutos y 360 minutos. El tiempo de contacto es preferentemente de entre aproximadamente 60 minutos y aproximadamente 180 minutos y más preferentemente de aproximadamente 120 minutos.

15 El procedimiento puede incluir poner en contacto el material que contiene óxido de hierro con el material que contiene carbono en presencia de un fundente tal como óxido de calcio o cal viva.

20 El material que contiene óxido de hierro puede ser óxido de hierro de desecho. Puede ser en particular el producto de desecho producido en la extracción de mineral de hierro, en la producción de cobre o en la producción de ácido sulfúrico. Este material presenta normalmente un tamaño de partícula con un d^{90} inferior a aproximadamente 500 μm y habitualmente consiste en hematita o magnetita. El material que contiene carbono puede ser carbón de desecho o finos de carbón, con frecuencia denominados menudos de carbón que se producen durante la extracción y el transporte del carbón. En cambio, el material que contiene carbono puede ser el material de desecho producido en la destilación o desvolatilización del carbón.

25 El material que contiene carbono son preferentemente finos de carbón desvolatilizado. Este material presenta normalmente un tamaño de partícula con un d^{90} inferior a aproximadamente 6 mm.

30 La temperatura en el reactor puede estar comprendida entre 1000°C y 1100°C, por ejemplo de aproximadamente 1050°C.

El procedimiento puede incluir calentar el reactor utilizando una fuente de calor externa. Normalmente, el reactor se calienta eléctricamente.

35 Llevando a cabo la reducción a una temperatura de aproximadamente 1050°C utilizando calentamiento eléctrico externo, el procedimiento de la invención puede controlarse cuidadosamente. El equilibrio entre CO y CO₂ a diferentes temperaturas se expone a continuación:

| | CO | CO ₂ |
|--------|-------|-----------------|
| 450°C: | 2% | 98% |
| 750°C | 76% | 24% |
| 1050°C | 99,6% | 0,4% |

40 Por tanto, controlando la temperatura a aproximadamente 1050°C, el equilibrio CO/CO₂ se encuentra casi en su totalidad en el lado del CO.

45 El procedimiento tradicional de preparación de hierro tal como se lleva a cabo en altos hornos requiere la utilización de fundentes carbonosos, tales como CaCO₃ para aumentar la concentración de CO₂ dentro del horno. Sin embargo, esto no sólo aumenta la velocidad de los gases sino que la descomposición de CaCO₃ es endotérmica y aumenta la demanda de energía. La descomposición de CaCO₃ se produce a aproximadamente 900°C, ’



| temp.: | 500°C | 600°C | 700°C | 800°C | 900°C |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| mm Hg: | 0,11 | 2,35 | 25,3 | 168 | 760 |

50 La formación de FeSiO₃ y Fe₂SiO₄ se produce por encima de 700°C y se necesita CaO activo para que reaccione con el SiO₂ antes de que se combine con el FeO.

55 Poner en contacto el material que contiene óxido de hierro con el material que contiene carbono puede incluir alimentar cantidades predeterminadas de dichos materiales en un reactor cilíndrico rotativo u horno rotativo y fijar la velocidad de rotación y el ángulo del reactor de modo que el tiempo de residencia del material en el reactor sea suficiente para reducir sustancialmente todo el óxido de hierro hasta hierro.

El procedimiento puede incluir impedir la entrada de aire en el reactor.

Las tasas de alimentación del material que contiene óxido de hierro y el material que contiene carbono y la temperatura de funcionamiento del reactor pueden seleccionarse de modo que una velocidad de flujo de gas superficial a través del reactor provocada por la liberación de gases que resultan de la reducción sea suficientemente baja como para impedir cualquier arrastre sustancial y pérdida consecuente del material que contiene carbono y el material que contiene óxido de hierro finamente dividido del reactor. Normalmente, la velocidad de flujo de gas superficial es inferior a 2 ms^{-1} , preferentemente de aproximadamente 1 ms^{-1} .

El procedimiento puede incluir controlar la tasa de alimentación del material que contiene óxido de hierro y el material que contiene carbono, la temperatura del reactor y la tasa de extracción de gases del reactor para lograr una concentración sustancialmente en estado estacionario de monóxido de carbono en el reactor.

El procedimiento puede incluir la etapa de recuperar el monóxido de carbono en exceso extraído del reactor y utilizar el monóxido de carbono en exceso para producir energía. La energía producida puede utilizarse para calentar el reactor.

El producto producido según el procedimiento anterior, por lo menos inicialmente, es un hierro granular con un tamaño de partícula similar al tamaño de partícula del material que contiene óxido de hierro.

El procedimiento puede incluir poner en contacto el material que contiene óxido de hierro con un ligero exceso del material que contiene carbono (por ejemplo, un exceso de aproximadamente el 5%-30%), separar magnéticamente el producto de hierro del material que contiene carbono en exceso (por ejemplo menudos de carbón destilados) y fundir el producto de hierro, produciendo acero dulce con una pureza en exceso del 99% en masa.

La pureza del hierro producido tras la separación magnética del carbono está por tanto normalmente en un exceso del 99%. Esta es la pureza del acero dulce. Además, añadiendo cantidades adecuadas de cromo, níquel o manganeso, el producto producido puede estar en forma de un acero inoxidable.

Según otra forma de realización descrita en el presente documento, se proporciona un procedimiento para la producción de hierro a partir de un material que contiene óxido de hierro, incluyendo el procedimiento reducir un material que contiene óxido de hierro con un intervalo de distribución de tamaño de partícula con un d^{90} inferior a 2 mm, con un material que contiene carbono con un intervalo de distribución de tamaño de partícula con un d^{90} inferior a 6 mm, en un reactor a escala comercial a una temperatura elevada, produciendo la reducción monóxido de carbono e incluyendo además el procedimiento alimentar los materiales al reactor a una tasa y a una temperatura, y extraer el monóxido de carbono del reactor a una tasa, seleccionada de modo que se mantiene un estado sustancialmente estacionario de concentración de monóxido de carbono en el reactor.

El material que contiene óxido de hierro y el material que contiene carbono pueden ser tal como se describieron anteriormente en la presente memoria.

El material que contiene óxido de hierro y el material que contiene carbono pueden alimentarse al reactor a una tasa que se selecciona de modo que el monóxido de carbono que se produce en el proceso de reducción fluye a través del reactor a una velocidad de flujo de gas superficial inferior a aproximadamente 2 ms^{-1} y preferentemente a aproximadamente 1 ms^{-1} .

Todavía según otra forma de realización descrita en la presente memoria, se proporciona un procedimiento para la producción de hierro a partir de un material que contiene óxido de hierro, incluyendo el procedimiento reducir un material que contiene óxido de hierro con un intervalo de distribución de tamaño de partícula con un d^{90} inferior a 2 mm, con un material que contiene carbono con un intervalo de distribución de tamaño de partícula con un d^{90} inferior a 6 mm, en un reactor a escala comercial, incluyendo el procedimiento además alimentar los materiales en el reactor a una tasa, y hacer funcionar el reactor a una temperatura elevada, de manera que una velocidad de flujo de gas superficial en el reactor provocada por la liberación de gases que resultan de la reducción es inferior a 2 ms^{-1} .

El material que contiene óxido de hierro y el material que contiene carbono pueden ser tal como se describieron anteriormente en la presente memoria.

Preferentemente, la temperatura estará comprendida entre aproximadamente 1000°C y 1100°C y más preferentemente de aproximadamente 1050°C .

Preferentemente, la velocidad de flujo de gas superficial será de aproximadamente 1 ms^{-1} .

De manera preferida, sustancialmente todo el material que contiene óxido de hierro se reduce.

Según una forma de realización adicional descrita en la presente memoria, se proporciona un conjunto de reactor adecuado para su utilización en la producción comercial de hierro a partir de un material que contiene óxido de hierro que presenta un intervalo de distribución de tamaño de partícula con un d^{90} inferior a aproximadamente 2 mm poniendo en contacto el material con un material que contiene carbono que presenta un intervalo de distribución de

tamaño de partícula con un d^{90} inferior a aproximadamente 6 mm a una temperatura elevada, incluyendo el conjunto de reactor un reactor generalmente cilíndrico con una entrada y una salida montadas para su rotación alrededor de un eje longitudinal del mismo, medios de calentamiento para calentar el reactor hasta una temperatura comprendida entre aproximadamente 900°C y 1200°C y unos medios de montaje para montar el conjunto en un vehículo.

5 Los medios de calentamiento pueden ser medios de calentamiento eléctricos situados de manera externa al reactor. El conjunto puede incluir unos medios de impulsión para hacer rotar el reactor.

10 El procedimiento se extiende a un vehículo con un conjunto de reactor montado tal como se describió anteriormente en la presente memoria.

La invención se describe a continuación, a título de ejemplo, haciendo referencia a los siguientes ejemplos y dibujos en los que

15 la figura 1 muestra una vista lateral esquemática de un reactor para su utilización en el procedimiento de la invención; y

la figura 2 muestra, esquemáticamente, una sección a través del reactor de la figura 1.

20 Haciendo referencia a los dibujos, el número de referencia 10 indica generalmente un conjunto de reactor en forma de un horno rotativo calentado eléctricamente para su utilización en el procedimiento de la invención. El horno 10 incluye un tubo 12 de reactor cilíndrico alojado en una carcasa 14 externa. La carcasa 14 presenta un perfil cuadrado tal como puede observarse en la figura 2 con dimensiones externas de aproximadamente 2 x 2 m. El reactor 12 está montado para su rotación sobre un bastidor de soporte, generalmente indicado mediante el número de referencia 16. Un alimentador 18 alimenta material de partida al extremo de entrada 20 del tubo 12 de reactor. El alimentador 18 está dotado de una junta de laberinto (no mostrada) para impedir el flujo de aire al interior del tubo 12 de reactor.

30 El tubo 12 de reactor es de aproximadamente 6 m de largo con un diámetro de aproximadamente 1 m y se calienta eléctricamente mediante elementos de calentamiento (no mostrados) en la carcasa 14. El horno 10 está inclinado desde la izquierda hacia la derecha tal como puede observarse en los dibujos y el bastidor 16 de soporte está dotado de un mecanismo de ajuste (no mostrado) para aumentar o disminuir la inclinación o el ángulo del tubo 12 de reactor que junto con la variación de la velocidad de rotación cambia la tasa de paso del material de partida a través del tubo 12 de reactor. El extremo 22 de salida del tubo 12 de reactor está dotado de una junta (no mostrada) para impedir el contacto del aire con el producto de hierro granular a medida que fluye desde el tubo 12 de reactor. El bastidor 16 presenta patas 24 de soporte que pueden montarse sobre un vehículo (no mostrado) de modo que todo el conjunto de reactor puede transportarse hasta una zona en la que se ha almacenado el óxido de hierro de desecho y/o el carbón de desecho.

40 **Ejemplo 1**

En este ejemplo, se usó magnetita de Phalaborwa Mining Company, Sudáfrica con la siguiente composición y distribución de tamaño:

| | |
|--------------------------------|--------------|
| Fe | 66% |
| Fe ₃ O ₄ | 91,2% |
| SiO ₂ | 0,52% |
| Al ₂ O ₃ | 1,08% |
| Azufre | 0,11% |
| Fósforo | 0,04% |
| d^{90} | -250 μ m |
| d^{50} | -106 μ m |
| d^{10} | -15 μ m |

45 Se desvolatilizaron 700 kg de carbón (véase la tabla 1) para producir 400 kg de carbón desvolatilizado tal como se muestra a continuación:

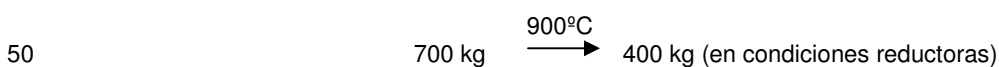
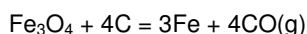


Tabla 1

| | Carbón | Carbón desvolatilizado |
|--|-------------------------|-------------------------|
| Carbono fijado | 49% | 73% |
| Elementos volátiles | 35% | 1,7% |
| Humedad | 3% | 1,5% |
| Ceniza | 13% | 22% |
| SiO ₂ | - | 10% |
| Al ₂ O ₃ | - | 4% |
| Azufre | 1,5% | 1,5% |
| Fósforo | 0,02% | 0,02% |
| CV (MJ/kg) | 28 | 25 |
| Tamaño de partícula | ∂ ⁹⁰ -12 mm | ∂ ⁹⁰ -500 μm |
| | ∂ ⁵⁰ -3 mm | ∂ ⁵⁰ -75 μm |
| | ∂ ¹⁰ -0,5 mm | ∂ ¹⁰ -10 μm |
| Nota: Tras la desvolatilización se molió el carbón con un molino de martillos. | | |

La siguiente fórmula representa la ecuación de reducción para la magnetita:

5



Partiendo de la base de 1 mol de Fe₃O₄, pueden realizarse los siguientes cálculos:

10 1 mol de Fe₃O₄ = 231,54 g, 91,2% de pureza = 253,88 g

4 moles de C = 48 g, 73% de pureza = 65,75 g

+ 50% de exceso de carbón desvolatilizado = 98,625 g (para excluir el aire en el horno rotativo)

15

Se deduce que, para reducir 1 tonelada de magnetita en el horno rotativo, se necesitan 388 kg de carbón desvolatilizado. 1 tonelada de magnetita contiene 10,8 kg de Al₂O₃ y 5,2 kg de SiO₂. 388 kg de carbón desvolatilizado contienen 38,8 kg de SiO₂ y 15,5 kg de Al₂O₃. SiO₂ total = 44 kg = 0,733 kmoles y Al₂O₃ total = 26,3 kg = 0,258 kmoles. Se encontró que si se añaden cantidades molares iguales de cal a las cantidades molares de SiO₂ y Al₂O₃, se minimiza enormemente la sinterización durante la reducción. Cal total necesaria = 0,991 kmoles de CaO = 55,5 kg, 89% de pureza = 62,4 kg. La cal se muele hasta -500 μm, ∂⁹⁰ = 125 μm.

20

La mezcla de reducción (partiendo de la base de 1 tonelada de magnetita) es por tanto:

25 1 tonelada de magnetita (91,2%) (secada a 300°C)

388 kg de carbón desvolatilizado (73%)

62 kg de cal (89%)

30

1450 kg

Se alimentaron 2,9 toneladas de la mezcla de reducción en un horno rotativo o tubo de reducción inclinado de 9,7 m de largo, 0,96 m de DI a una tasa de alimentación de 300 kg/h. Se hizo rotar el tubo a 1,12 rpm y se recogió el material del tubo en tambores. Tras aproximadamente 2 h, se recogió el primer material (véase la tabla 2 a continuación). El tubo presentaba 3 zonas de caldeo, concretamente la zona 1 que es una zona de alimentación, la zona 2 que es una zona media y la zona 3 que es una zona de descarga. Se midió la temperatura en cada zona y se indica en la tabla 2. Para impedir que el material se pegara a los lados, se utilizaron 2 martillos mecánicos, en el extremo de alimentación y el extremo de descarga del tubo. El ángulo del tubo era equivalente a una pendiente de 5 mm /1 m a lo largo de la longitud del tubo.

35

40

Tabla 2

| Tiempo | Alimentación | Salida | Tambor | Temp. zona 1 | Temp. zona 2 | Temp. zona 3 |
|---------|--------------|--------|--------|--------------|--------------|--------------|
| 0 h 00 | 300 kg | - | - | 1064°C | 1070°C | 1071°C |
| 1 h 00 | 300 kg | - | - | 1042°C | 1070°C | 1069°C |
| 2 h 00 | 300 kg | 128 kg | 1 | 1029°C | 1070°C | 1073°C |
| 3 h 00 | 300 kg | 179 kg | 2/3 | 1029°C | 1070°C | 1068°C |
| 4 h 00 | 300 kg | 193 kg | 4/5 | 1028°C | 1070°C | 1071°C |
| 5 h 00 | 300 kg | 188 kg | 6/7 | 1039°C | 1071°C | 1069°C |
| 6 h 00 | 300 kg | 198 kg | 8/9 | 1039°C | 1069°C | 1072°C |
| 7 h 00 | 300 kg | 207 kg | 10/11 | 1039°C | 1071°C | 1071°C |
| 8 h 00 | 300 kg | 189 kg | 12/13 | 1033°C | 1071°C | 1071°C |
| 9 h 00 | 200 kg | 158 kg | 14/15 | 1053°C | 1071°C | 1071°C |
| 10 h 00 | - | 74 kg | 16 | 1055°C | 1071°C | 1071°C |

Alimentación de masa en el periodo de estado estacionario = 2000 kg

5 Tras 10 horas se desconectó el horno y todavía se quemó durante otra hora una llama de CO₂ (g) que quemaba CO extraído del tubo. Durante la noche, se descargaron otros 147 kg del horno rotativo mientras se mantenía una carga de fondo de 179 kg en el horno rotativo. Se descargó este material a medida que se volvía a oxidar debido a una falta de atmósfera de CO. También se desechó el material en los tambores 1 y 16.

10 Según la ecuación de reducción facilitada anteriormente, la reducción completa de 253,9 g de alimentación de magnetita dará como resultado una pérdida de 112 g de CO (g). Por tanto, a partir de una mezcla de reducción de 1450 kg, deben desprenderse 441 kg de CO (g). Esto equivale a una pérdida de masa del 30,4%. Dependiendo de la eficacia de una junta rotativa utilizada para excluir el aire del tubo de reducción y por tanto del proceso de reducción, la pérdida de masa durante la fase de estado estacionario de la reducción es normalmente de entre el 34 y el 37%. También debe tenerse cuidado de impedir que vuelva a oxidarse el polvo de hierro caliente. Esto se logra normalmente mediante enfriamiento con agua de una cámara a través de la cual se alimenta el polvo de hierro.

15 Un polvo de hierro reducido bueno (a partir de magnetita o hematita), utilizando el procedimiento de la invención, presenta normalmente el siguiente patrón de XRD:

| | |
|---|--------|
| CaO | 2-5% |
| Hematita (Fe ₂ O ₃) | 1 - 2% |
| Hierro | 85-89% |
| Magnetita (Fe ₃ O ₄) | 0-1% |
| Carbono | 2-6% |
| Wustita (FeO) | 1-4% |

20 Se descubrió que podía obtenerse un Fe de alta pureza (acero dulce) si el polvo reducido se separaba magnéticamente del carbón en exceso y de otras impurezas no magnéticas antes de la fusión. La siguiente tabla muestra la diferencia en calidad del polvo reducido que se fundió así como v/s del fundido de la fracción magnética del hierro reducido.

| | Polvo reducido fundido | Fracción magnética fundida |
|----|------------------------|------------------------------|
| Fe | 96-97% | > 99% |
| C | 2-3% | < 0,25% |
| Si | 1-2% | < 0,25% |
| S | 0,2-0,5% | Aprox. 15% de reducción en S |
| P | 0,05-0,2% | Aprox. 30% de reducción en P |

30 Se alimentó el polvo de hierro reducido a 1 kg/minuto en un tambor magnético rotativo a 50 rpm con una fuerza magnética de 1.200 gauss mientras que se fijó el espacio de recogida entre el material magnético y no magnético a 10 mm. La separación entre el material magnético y no magnético es normalmente del 82 al 86% de material magnético y del 14 al 18% de material no magnético.

La fracción magnética del polvo de hierro reducido puede fundirse utilizando diversos hornos, por ejemplo, de arco, de inducción o de resistencia.

35 Normalmente, la fracción magnética contiene entre el 78 y el 82% de metal mientras que la pérdida de gas es de entre el 3 y el 6%. Normalmente se combina entre el 5 y el 10% de cal con el polvo de hierro magnético antes de alimentarse al horno. Esto ayuda con el flujo de la escoria y para eliminar el P y el S del hierro. Los hornos de arco y de inducción habitualmente funcionan en condiciones oxidativas que ayudan con la eliminación del P del hierro en la escoria. Normalmente, las condiciones oxidativas (alto contenido en FeO) en la escoria impiden la eliminación del S

del hierro y esto se realiza entonces en una cuchara. Se utiliza una escoria de cuchara típica para eliminar el S del hierro en esta razón con respecto al hierro fundido:

- 5 2% de CaC_2 (molido)
- 1,5% de CaF_2 en polvo
- 3% de Al_2O_3 en polvo
- 10 8,5% de cal (molida)
- 0,4% de Al en grumos

15 A diferencia de los hornos de arco o de inducción, la atmósfera en los hornos de resistencia de carbono es reductora. Dependiendo del contenido en P en el hierro, con la adición de cal, a veces es necesario combinar el 2 - 5% de polvo de Fe_2O_3 con el polvo de hierro magnético con el fin de oxidar el P para que se absorba en la escoria básica. En este caso, es posible extraer tanto en S como el P del hierro al mismo tiempo utilizando la misma escoria.

20 Mediante la utilización de este procedimiento (reducción de finos a polvo de hierro según el procedimiento de la invención, separación magnética del polvo de hierro, adición homogénea de aditivos al polvo de hierro magnético antes de fundir y fusión controlada del polvo) es posible la producción, directamente a partir de finos de mineral de hierro, de una mezcla madre de acero dulce sin pasar por el producto intermedio de arrabio.

25 Esta mezcla madre de acero dulce limpia (hierro plano o en barras), de la cual el S y el P $\leq 0,06\%$ y el C $\leq 0,25\%$, puede utilizarse para producir diversos tipos de acero inoxidable mediante la adición de diversas aleaciones a la misma tales como FeCr, FeMn, FeSi, FeV, FeMo, FeC_3 , etc. Y lo que es más, estos tipos diferentes de aleaciones pueden combinarse con el polvo de hierro magnético (y cal) antes de fundirse para obtener el producto correcto tras la desulfuración y desfosforización.

30 Los siguientes cálculos ilustran consideraciones energéticas para el procedimiento de la invención:

Energía requerida para calentar la mezcla de reducción:

| | |
|---|------------------|
| 1 tonelada de magnetita desde 20°C hasta 1.050°C, ΔT | = 1.030°C |
| $C_p \Delta T = 1 \times 1t \times 1.030^\circ\text{C}$ | = 1.030 MJ |
| 388 kg de carbón desvol. desde 20°C hasta 1 050°C, ΔT | = 1.030°C |
| $C_p \Delta T = 1,7 \times 0,388t \times 1.030^\circ\text{C}$ | = 679,4 MJ |
| 62 kg de cal desde 20°C hasta 1.050°C, ΔT | = 1.030°C |
| $C_p \Delta T = 0,8 \times 0,062t \times 1.030^\circ\text{C}$ | = <u>51,0 MJ</u> |
| | 1 760,4 MJ |

35 Energía requerida para reducir el hierro a 1.050°C:

| | |
|--|----------|
| $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{C} = 3\text{Fe} + 4\text{CO} (\text{g})$ | 2.734 MJ |
|--|----------|

40 Sin embargo, la magnetita utilizada en este ejemplo era sólo pura en un 91,2% = son necesarios 2.493,4 MJ. Normalmente, la masa retenida tras la reducción es del 66% (1.450 kg) = 957 kg de polvo reducido.

Normalmente, se recupera aproximadamente el 84% del polvo reducido como fracción magnética = 804 kg.

La energía requerida para fundir este polvo a 1.535°C:

45 804 kg + 80 kg de aditivo = 884 kg se calientan desde 20°C hasta 1.535°C, $\Delta T = 1.515^\circ\text{C}$

$$C_p \Delta T = 0,6 \times 0,884t \times 1.515^\circ\text{C} = 803,6 \text{ MJ}$$

50 Se recupera por lo menos el 80% de la fracción magnética (804 kg) = 643 kg como hierro. La energía necesaria para transformar el Fe (s) en Fe (l) = 247 KJ/kg de Fe, por tanto son necesarios 159 MJ para 643 kg de hierro.

Energía total necesaria = 5.216,4 MJ para dar 643 kg de hierro, o 2,25 MWh por tonelada de hierro.

55 Una tonelada de magnetita de Phalaborwa Mining Company contiene 660 kg de hierro. Esto significa una recuperación de 643 kg = 97,4% de eficacia.

Tal como se mencionó anteriormente, una tonelada de magnetita de Phalaborwa Mining Company libera 441 kg de CO (g) durante la reducción. Cuando se quema un kg de CO (g) en aire, se liberan 10,2 MJ de energía. Esto significa que se liberan 4.498,2 MJ de energía cuando se queman 441 kg de CO (g) en aire.

Durante la desvolatilización del carbón, se utilizan aproximadamente 700 kg de carbón para producir 400 kg de carbón desvolatilizado. Liberación de energía para obtener 400 kg de carbón desvolatilizado:

$$(700 \text{ kg} \times 28) - (400 \text{ kg} \times 25) = 19.600 - 10.000 = 9.600 \text{ MJ}$$

Durante la reducción de 1 tonelada de magnetita de Phalaborwa Mining Company, se utilizan 388 kg de carbón desvolatilizado, lo que significa que se liberan $388 / 400 \times 9.600 = 9.312 \text{ MJ}$ de energía durante la desvolatilización.

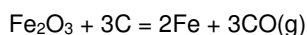
La liberación de energía total para reducir 1 tonelada de magnetita de Phalaborwa Mining Company = 13.810 MJ. Si el 30% de esta energía pudiera transformarse en energía eléctrica a través de generación de vapor, podrían recuperarse 4.143 MJ por 643 kg de Fe producido o 1,79 MWh/tonelada de hierro. Esto significa que podría obtenerse aproximadamente el 75% de la energía requerida para producir 1 tonelada de hierro a partir del procedimiento.

Ejemplo 2

En este ejemplo, se utilizó hematita de Sishen, Sudáfrica con la siguiente composición y distribución de tamaño:

| | |
|--------------------------------|---------|
| Fe | 63,1% |
| Fe ₃ O ₃ | 90,2% |
| SiO ₂ | 5,6% |
| Al ₂ O ₃ | 1,98% |
| S | 0,03% |
| P | 0,14% |
| ∅ ⁹⁰ | -800 μm |
| ∅ ⁵⁰ | -500 μm |
| ∅ ¹⁰ | -200 μm |

La siguiente fórmula representa la ecuación de reducción para la hematita:



Partiendo de la base de 1 mol de Fe₂O₃, pueden realizarse los siguientes cálculos:

1 mol de Fe₂O₃ = 159,7 g, 90,2% de pureza = 177 g

3 moles de C = 36 g, 73% de pureza = 49,32 g

+ 50% de exceso de carbón desvolatilizado = 73,97 g (para excluir el aire en el horno rotativo)

Se deduce que, para reducir 1 tonelada de hematita en el horno rotativo, se necesitan 418 kg de carbón desvolatilizado. 1 tonelada de hematita contiene 19,8 kg de Al₂O₃ y 56 kg de SiO₂. 418 kg de carbón desvolatilizado contienen 41,8 kg de SiO₂ y 16,7 kg de Al₂O₃. SiO₂ total = 97,8 kg = 1,63 kmoles y Al₂O₃ total = 36,5 kg = 0,358 kmoles. CaO total necesario = 1,988 kmoles = 111,33 kg, 89% de pureza = 125 kg.

La mezcla de reducción (partiendo de la base de 1 ton de hematita) es por tanto:

1 tonelada de hematita (90,2%) (secada a 300°C)

418 kg de carbón desvolatilizado (73%)

125 kg de cal (89%)

1543 kg

Este material se redujo exactamente igual que la magnetita en ejemplo 1 y se obtuvieron resultados similares.

El diámetro mínimo del tubo para una velocidad de gas superficial <1 m/s puede calcularse de la siguiente forma (suponiendo que la porosidad se aproxima a 1):

| | |
|---------------------------------|---|
| 450 kg de CO = 16 kmoles de gas | |
| A STP, 1 mol de gas | = 22,4 ℓ (273 k) |
| Por tanto, 16 kmoles de gas | = 16.000 x 22,4ℓ |
| | = 358,4 m ³ |
| | |
| A 1050°C (1323 k) | = $\frac{1323}{273} \times 358,4 \text{ m}^3$ |
| | = 1736,86 m ³ |

Si la reacción de reducción se produce a lo largo de una hora, la velocidad de gas superficial por segundo será de 0,482 m³/s.

5

$$\text{Área del cilindro} = \frac{\pi}{4} \times \partial^2$$

Volumen / s = área x velocidad

10 Por tanto,

$$0,482 \text{ m}^3 / \text{s} = \frac{\pi}{4} \times \partial^2 \times v$$

Si v = 1 m/s el diámetro del tubo es

15
$$\partial = \sqrt{\frac{4 \times 0,482}{\pi \times 1}} = 0,783 \text{ m}$$

Si se utiliza un tubo con un diámetro de 1 m y una longitud de 6 m, el volumen del tubo sería de 4700 ℓ. Una carga de fondo del 15% sería de 705 ℓ. La densidad aparente de la mezcla de alimentación es de aproximadamente 2 g/mℓ, por tanto 705 ℓ de carga presentarán una masa de 1410 kg. Esto significa que si se alimentan 1450 kg de material combinado (ejemplo 1) por hora a 1050°C (temperatura del producto) a través de un horno rotativo con las dimensiones anteriores, la velocidad de gas superficial sería inferior a 1 ms⁻¹.

20

Si se compara el procedimiento de la invención, tal como se ilustra, con el procedimiento en alto horno tradicional de fabricación de hierro, las principales diferencias son las siguientes. En primer lugar, el alto horno se sustituye por un horno rotativo. No se requiere el revestimiento refractario del alto horno y el procedimiento de la invención se realiza en un reactor tubular de acero inoxidable. El material de alimentación utilizado en el alto horno presenta generalmente un tamaño de partícula superior a 6 mm mientras que la alimentación utilizada en el procedimiento de la invención es un material de deshecho que presenta un tamaño de partícula inferior a 0,5 mm. El calentamiento de un alto horno es interno a través de combustible fósil y monóxido de carbono, mientras que el calentamiento del horno rotativo se realiza mediante calentamiento eléctrico externo. Además, mientras que un alto horno funciona a velocidades de gas en exceso de 10 ms⁻¹, el procedimiento de la invención funciona a velocidades de gas superficial bajas, normalmente inferiores a 2 ms⁻¹ para impedir el arrastre de los reactivos en polvo finales. Además, mientras que un alto horno funciona a un gradiente de temperatura de entre aproximadamente 200°C y 1600°C, en el procedimiento de la invención, tal como se ilustra, todo el proceso se lleva a cabo a una temperatura constante de 1050°C. El producto del alto horno tradicional es hierro líquido mientras que el producto del procedimiento de la invención es un polvo de hierro granular fino. Además, el subproducto de un alto horno es dióxido de carbono y el funcionamiento de un alto horno requiere un fundente carbonoso mientras que el subproducto del procedimiento de la invención es monóxido de carbono, que puede utilizarse para generar electricidad, y el procedimiento de la invención requiere fundentes de óxido metálico. De importancia económica particular, mientras que un alto horno presenta una ubicación fija, el reactor de la invención puede transportarse a una zona en la que se requiere. De esta forma se reducen los costes sustancialmente porque no tienen que transportarse los materiales de partida al reactor.

25

30

35

40

También es una ventaja de la invención ilustrada que el producto de hierro granular se produce con poco o nada de polvo asociado. También es una ventaja de la invención ilustrada que la alta área superficial del carbón y el óxido de hierro finamente dividido aumentan la tasa de reducción y reducen el tiempo de retención en el horno rotativo. A su vez, esto significa un aumento del rendimiento en comparación con un alto horno. El solicitante estima que el coste por tonelada de hierro producida mediante el procedimiento de la invención será aproximadamente la mitad del coste por tonelada de arrabio producido en un alto horno convencional.

45

50

El patrón de XRD en polvo del material reducido en el ejemplo 1 indica una alta eficacia de reducción (razón entre Fe y FeO). Esto se produce debido al control a lo largo del proceso de reducción que es posible mediante el procedimiento de la invención. Una ventaja adicional de la invención ilustrada es que el producto es un polvo de hierro y no una masa fundida. Esto permite la adición de aditivos al polvo de hierro antes de fundirlo. Con respecto a

esto, es mucho más difícil añadir aditivos y mezclar tales aditivos de manera homogénea en una masa fundida. A su vez, esto significa que el nivel de carbono tras la reducción puede controlarse de manera más eficaz mezclando un agente oxidante tal como Fe_2O_3 con el polvo de hierro antes de la fusión. También es posible añadir otros metales u óxidos metálicos al polvo de hierro antes de la fusión. Una ventaja particular de la invención es que al eliminar magnéticamente el carbón en exceso del producto de hierro antes de fundir, se mejora sustancialmente la calidad del hierro hasta el grado de que cumple las especificaciones de acero dulce. Esto da como resultado un aumento sustancial en el valor del producto. Tal como se mencionó anteriormente, también es posible producir un lingote de acero inoxidable en lugar de un lingote de arrabio. De esta forma, puede aumentarse adicionalmente de manera sustancial el valor del producto porque puede producirse directamente acero inoxidable a partir de un proceso de reducción de hierro óxido sin la existencia intermedia de procesos de fusión adicionales. Esto representa una mejora muy sustancial con respecto a los procedimientos existentes para producir acero inoxidable. Una ventaja adicional de la invención es que, a diferencia de los procedimientos tradicionales, el procedimiento de la invención no utiliza monóxido de carbono formado en el proceso de reducción para generar energía internamente haciéndolo reaccionar con oxígeno. El procedimiento de la invención produce gas de monóxido de carbono relativamente puro como subproducto y éste puede utilizarse externamente como fuente de combustible para generar electricidad a través de un generador de vapor. La invención, en particular, permite que las miles de toneladas de óxido de hierro de deshecho y carbón de deshecho que están disponibles en muchas partes del mundo se conviertan de manera rentable en hierro.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de hierro a partir de un material que contiene óxido de hierro, incluyendo el procedimiento
- 10 alimentar una cantidad predeterminada de un material que contiene óxido de hierro con un intervalo de distribución de tamaño de partícula con un d^{90} inferior a 2 mm y una cantidad predeterminada de un exceso del 5 al 30% de material que contiene carbono con un intervalo de distribución de tamaño de partícula con un d^{90} inferior a 6 mm, en un reactor cilíndrico rotativo inclinado calentado eléctricamente de manera externa u horno rotativo que puede producir de manera rutinaria por lo menos 1000 kg/h de hierro,
- 15 poner en contacto el material que contiene óxido de hierro y el material que contiene carbono en el reactor cilíndrico rotativo calentado eléctricamente de manera externa u horno rotativo a una temperatura comprendida entre 900°C y 1200°C durante un tiempo de contacto de entre 30 minutos y 360 minutos para reducir el óxido de hierro a polvo de hierro, seleccionándose las tasas de alimentación del material que contiene óxido de hierro y el material que contiene carbono y la temperatura de funcionamiento del reactor, de modo que una velocidad de flujo de gas superficial a través del reactor provocada por la liberación de gases que resultan de la reducción sea inferior a 2 ms^{-1} ; y
- 20 separar magnéticamente el producto polvo de hierro del material que contiene carbono en exceso.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material que contiene óxido de hierro presenta un d^{90} inferior a 1 mm.
- 30 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el material que contiene óxido de hierro presenta un d^{90} inferior a 500 μm .
- 35 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material que contiene carbono presenta un d^{90} inferior a 2 mm.
- 40 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el material que contiene carbono presenta un d^{90} inferior a 1 mm.
- 45 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material que contiene carbono son finos de carbón desvolatilizado.
- 50 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura en el reactor está comprendida entre 1000°C y 1100°C.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que incluye impedir la entrada de aire en el reactor.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que incluye controlar la tasa de alimentación del material que contiene óxido de hierro y el material que contiene carbono, la temperatura del reactor y la tasa de extracción de gases del reactor para lograr una concentración sustancialmente en estado estacionario de monóxido de carbono en el reactor.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que incluye la etapa de recuperar el monóxido de carbono en exceso extraído del reactor, utilizar el monóxido de carbono en exceso para producir energía y utilizar la energía producida para calentar el reactor.

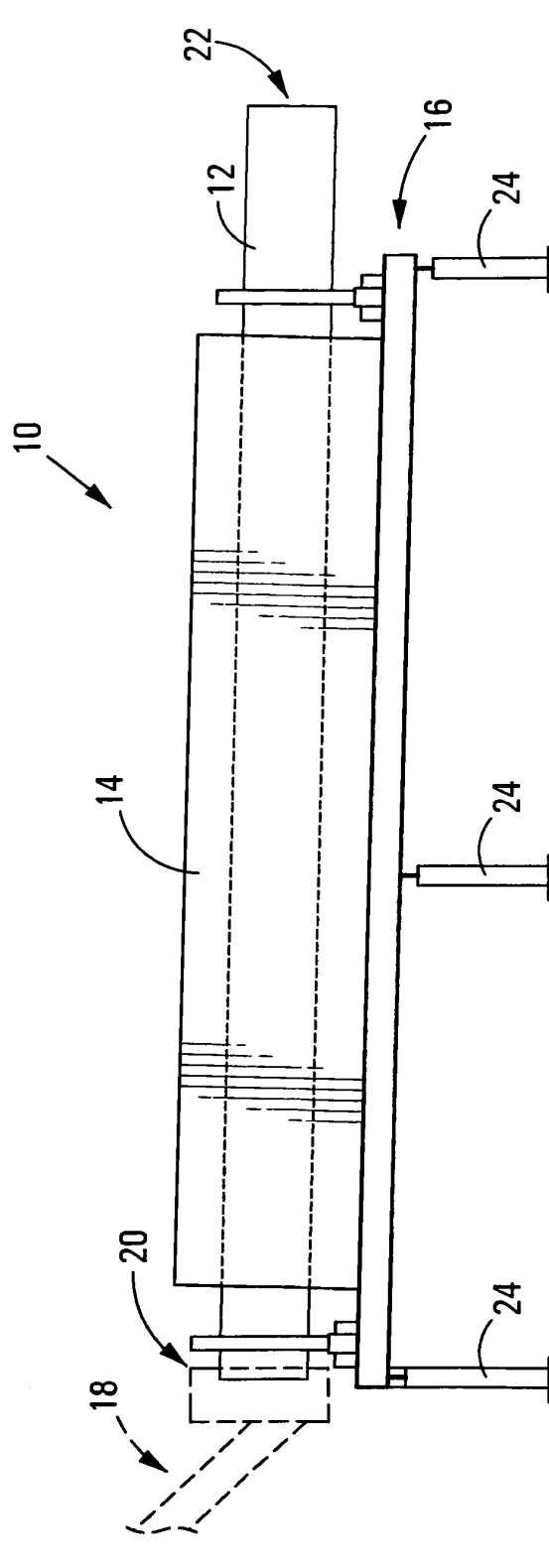


FIG 1

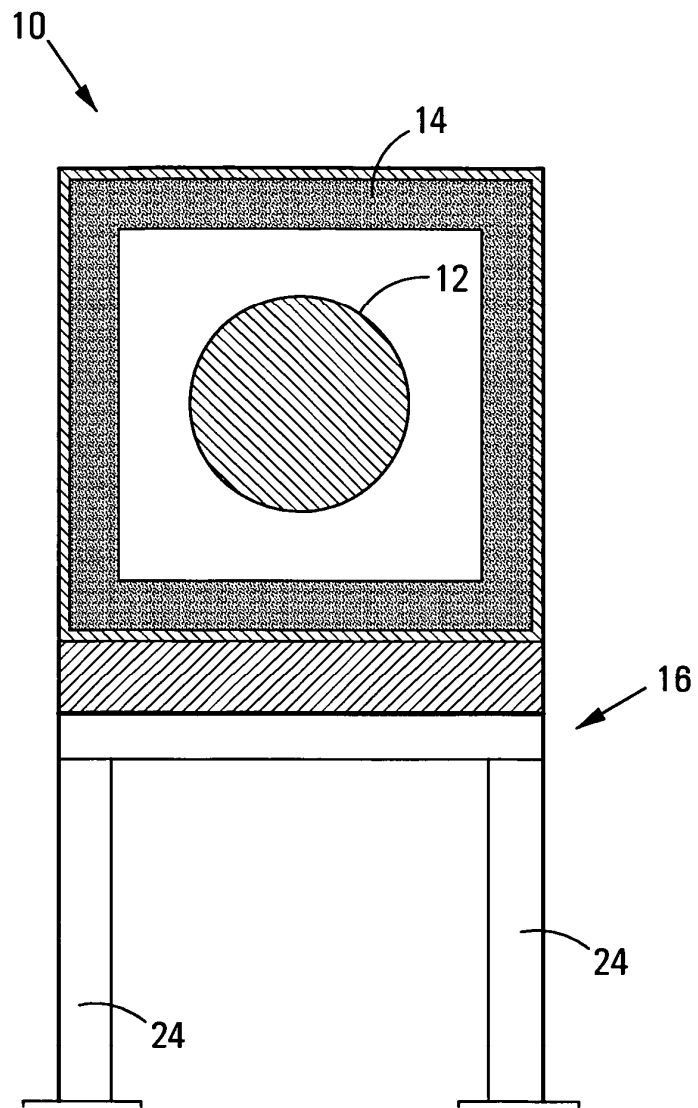


FIG 2