



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 504 980

51 Int. Cl.:

C21B 7/06 (2006.01) F27D 1/16 (2006.01) C21B 5/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 22.07.2011 E 11761487 (5)
 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 09.07.2014 EP 2601318
- (54) Título: Fundente que contiene coque y titanio y uso del mismo para reparar el revestimiento de recipientes metalúrgicos
- (30) Prioridad:

19.01.2011 EP 11151418 03.08.2010 DE 102010038831

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **09.10.2014**

(73) Titular/es:

SACHTLEBEN CHEMIE GMBH (100.0%) Dr.-Rudolf-Sachtleben-Strasse 4 47198 Duisburg, DE

(72) Inventor/es:

AMIRZADEH-ASL, DJAMSCHID y FÜNDERS, DIETER

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

DESCRIPCIÓN

Fundente que contiene coque y titanio y uso del mismo para reparar el revestimiento de recipientes metalúrgicos

- La invención se refiere a un fundente que contiene coque y titanio, a un método para la producción del mismo y al uso del mismo para la reparación del revestimiento o forro interior de recipientes metalúrgicos y a un método para acelerar la formación de compuestos de titanio muy refractarios por reducción directa en los procesos metalúrgicos, en los que se emplea.
- Ya es conocido desde hace mucho tiempo el uso de fundentes que contienen titanio para reparar el revestimiento de recipientes metalúrgicos, por ejemplo altos hornos.

15

20

25

30

35

50

- En la mayor parte de los sectores, el objeto consiste en convertir los fundentes que contienen titanio en formas de compuestos muy refractarios y resistentes al desgaste que contienen titanio, por ejemplo TiC, TiN, TiCN, etc., que, en los pasos posteriores, se depositarán en parte en las zonas del revestimiento refractario en cuestión, que corren mayor riesgo de sufrir procesos de desgaste y que se aplicarán a las mismas para protegerlas o para repararlas.
- El uso de materiales que contienen titanio en mezclas con materiales carbonados para recipientes metalúrgicos es parte del estado de la técnica. En DE19830102 se describe un material de este tipo.
- Pertenece también al estado de la técnica la inyección de carbón por soplado (pulverized coal injection, abreviado a continuación por PCI), petróleo/gas natural y/o alquitrán, brea, a través de las toberas o bocines del alto horno como fuente de energía y agente reductor para los procesos de fundición. El coque se emplea además como combustible y agente reductor en la producción del hierro, por ejemplo en los altos hornos. La producción de coque se realiza por pirólisis de carbón bituminoso. Para la fundición se procesa el coque en un tamaño de grano comprendido entre 20 y 150 mm.
- Los materiales que contienen carbón se emplean por lo general para la producción de carbón por PCI, dichos materiales se muelen en un proceso especial hasta convertirlos en granos finos y después se secan a temperaturas bajas en un proceso de secado que normalmente se realiza en paralelo al de la molienda.
- Por lo tanto en algunos casos se mezclan sustratos de titanio de grano fino con las materias primas carbonadas y a continuación se inyectan en el alto horno con el fin de formar seguidamente carburos de titanio o carbonitruros de titanio dentro de la cámara de reacción del alto horno. En el sector de la tecnología de altos hornos es importante generar carburos de titanio resistentes al desgaste con la mayor rapidez posible en la zona de la cámara de gas alrededor de las toberas y en las fases líquidas correspondientes, como son el arrabio y la escoria y después, en un segundo paso, depositar con el mayor rendimiento posible dichos carburos de titanio resistentes al desgaste sobre la mampostería o revestimiento interior refractario en cuestión que se pretende reparar o proteger.
- Un inconveniente de los materiales carbonados empleados hasta el presente es que este tipo de materiales son por lo general mezclas complicadas de hidrocarburos de diversas índoles, que contienen numerosas impurezas procedentes de los formadores de cenizas. Por un lado, esto reduce la deseada formación de compuestos de titanio resistentes al desgaste y por otro lado obstaculiza de modo no molesto la cinética de reacción deseada, que impide o reduce de manera considerable la formación de los compuestos de titanio resistentes al desgaste. De este modo se reduce la cantidad de compuestos de titanio resistentes al desgaste (p.ej. TiCN) y de ello resulta que la parte principal del titanio empleado se elimina del sistema por la escorificación sin haberse utilizado.
 - El objeto de la invención es aumentar el rendimiento en compuestos de titanio muy refractarios formados en relación con los materiales que contienen titanio que se han empleado dentro del recipiente metalúrgico.
 - En este contexto, los inventores de la presente invención han encontrado que la cinética de la reacción antes de la inyección por soplado o en la zona de las fases líquidas en cuestión, como son el arrabio y la escoria, se puede acelerar con un efecto muy notable.
- Según los ensayos realizados por los inventores, cuando se inyectan por soplado las mezclas de PCI junto con los compuestos de titanio a gran velocidad, las partículas en cuestión raramente colisionan entre sí por razones estadísticas. Cuando después las partículas colisionan entre sí alguna vez, los compuestos de titanio son rechazados de nuevo por los hidrocarburos gasificados o liberados de la inyección de carbón, de modo que, a pesar del contacto entre las partículas, no se forma en este momento ningún carburo de titanio. Solo después de una
 colisión posterior al segundo, tercero, etc. intento, cuando los hidrocarburos volátiles ya no pueden ejercer su efecto repelente, porque la mayor parte de los mismos se ha gasificado, solo entonces es posible la reacción del carbono "casi puro" con los compuestos de titanio en cuestión para formar los carburos de titanio.
- El problema puede resolverse con el desarrollo del procedimiento de la invención y del fundente de la invención a partir de materiales que contienen coque y de compuestos que contienen titanio.

ES 2 504 980 T3

Con el procedimiento de la invención es posible, pues, aumentar en especial la cantidad de los compuestos de titanio muy refractarios formados por unidad de tiempo y a la vez mejorar la aplicación metalúrgica de los compuestos de titanio aportados al sistema.

5 Por lo tanto, la invención se refiere también a un fundente a partir de materiales de coque o de mezclas de diferentes materiales de coque y compuestos de titanio para su introducción en un recipiente metalúrgico.

10

15

20

35

40

65

Se ha encontrado de modo sorprendente que por la inyección por soplado de tal fundente de un material de coque y materiales o compuestos de titanio se mejora notablemente la reacción de los reactivos que intervienen en la formación de los carbonitruros de titanio muy refractarios por reacción directa (reducción directa) y de este modo se eleva mucho el rendimiento en carbonitruros de titanio.

Según la invención se entiende por material que contiene coque también el material que contiene hidrocarburos, por ejemplo el carbón, el coque o las mezclas de diferentes materiales de coque, que contienen solamente una pequeña porción, inferior al 25 % en peso, con preferencia inferior al 10 % en peso, de sustancias, en especial orgánicas, volátiles a temperaturas elevadas, como son los hidrocarburos, los gases, etc. Con el fin de conseguirlo puede someterse el material de coque a un tratamiento térmico previo, en el que se expulsan las sustancias volátiles y de este modo ya no podrán interferir o perjudicar durante el uso el contacto íntimo entre el material de coque y los compuestos que contienen titanio del recipiente metalúrgico. Para dicho tratamiento térmico previo, por lo general se seca el material en una primera fase, suponiendo que lleve un contenido de agua. El fundente de la invención puede contener hasta un 60 % en peso, con preferencia hasta un 35 % en peso de agua. Por lo general y en función del uso pretendido, en presencia de tal contenido de agua es necesario realizar un secado parcial o total en forma de tratamiento térmico previo.

El fundente de la invención de material que contiene coque y compuestos que contienen titanio puede contener por tanto de modo simultáneo partículas del material que contiene coque y de los compuestos de titanio en forma de mezcla pulverulenta, cuyo tamaño de grano se ajustará al uso deseado. Por ejemplo, para la inyección por soplado de una mezcla de polvo se emplean tamaños de grano inferiores a 200 μm, con preferencia inferiores a 100 μm, mientras que para la introducción en el recipiente metalúrgico por otro método son también admisibles los tamaños de grano mayores, incluso hasta 200 mm.

Si por ejemplo en tal mezcla tiene que emplearse un coque como material carbonado, entonces el tamaño de grano de los tipos de coques para altos hornos podrá elegirse entre los tipos HK 1 (> 80 mm), HK 2 (> 60 mm), HK 3 (> 40 mm) y HK 4 (> 20 ó 25 mm), siendo preferidos los tamaños menores. Por lo tanto, un coque grosero puede seguir triturándose o moliéndose hasta que adopte un tamaño de grano ventajoso, inferior a 10 mm. Puede ser también ventajoso el uso de carbonilla de coque de un tamaño de grano no superior a 10 mm.

Según la invención en lugar del coque o junto con el coque puede utilizarse un material carbonato que no contenga o que contenga solamente pequeñas cantidades, inferiores al 25 % en peso, con preferencia inferiores al 10 % en peso de sustancias que en las temperaturas existentes en el lugar de reacción dentro del recipiente metalúrgico son volátiles, en especial orgánicas, por ejemplo hidrocarburos, dichos porcentajes se refieren al material carbonado. A titulo ilustrativo cabe mencionar aquí el coque de petróleo, la carbonilla, el carbón activo o el carbón activo usado, así como la hulla seca y la antracita, provistos con preferencia de una porción volátil inferior al 10 % en peso.

Es ventajoso en especial que el carbón o el material carbonado, que se emplea para la coquización o carbonización, se añada durante la coquización a los compuestos que contienen titanio la cantidad deseada, de modo que la formación del coque tenga lugar en presencia de los materiales que contienen titanio y se forme un material grueso o granado, que contiene de modo simultáneo el coque y los materiales que contienen titanio. Dicho material granado puede ajustarse entonces al tamaño de grano deseado por tamizado, molienda, etc. También es posible introducir dicho material granado, que contiene "de modo simultáneo" coque y materiales que contienen titanio, en el recipiente metalúrgico, por ejemplo en el caso de un alto horno desde arriba, a través de la alimentación, como aditivo para la castina. Sin embargo, el material granado puede molerse también con ventaja hasta un tamaño de grano que sea apropiado para la inyección por soplado.

De este modo, las partículas de fundente de la invención de material que contiene coque y compuestos de titanio (fundente de coque y titanio) pueden tener un tamaño de grano de 0 a 200, con preferencia de hasta 150 mm. El fundente de la invención de material que contiene coque y compuestos de titanio presenta con ventaja una finura del 90 %, con preferencia del 100 %, menor que 100 mm, con preferencia menor que 10 mm, con mayor preferencia menor que 1 mm y con preferencia especial menor que 0,5 mm. En otra forma ventajosa de ejecución, el fundente de la invención se caracteriza por tal fundente de coque y titanio finamente dividido, en el que el 90 % de las partículas tienen un diámetro que no supera las 100 micras. La última forma de ejecución es indicada en especial para la inyección por soplado a través de las toberas en un recipiente metalúrgico, por ejemplo un alto horno.

Es también objeto de la invención un fundente que contiene coque y titanio, en el que por lo menos el 95 % de las partículas tienen un diámetro no superior a 150 µm y que tiene un contenido de agua del 0,1 al 60 %, así como un método para la producción del fundente con arreglo a los procedimientos descritos previamente y un método de

ES 2 504 980 T3

producción del fundente por mezclado del coque carbonado de grano fino con los compuestos de titanio de grano fino.

Es también objeto de la invención un fundente que contiene coque y titanio de grano fino, comprendido entre 10 y 150 mm y un contenido de agua del 0,1 al 15 % en peso.

5

10

15

35

40

45

50

55

60

Este fundente que contiene coque y titanio puede producirse también con ventaja mezclando el material que contiene coque con los compuestos que contienen titanio y, en función del ámbito de aplicación, moliéndolos juntos con el fin de lograr el tamaño de grano deseado y la mezcla íntima de los componentes con preferencia divididos finamente.

Tal como se ha descrito antes, el material empleado como formador de coque para la producción del coque, por ejemplo el carbón graso, p.ej. el carbón mineral o hulla, el lignito, brea, alquitrán, y materiales carbonados similares pueden pirolizarse junto con los compuestos o materiales que contienen titanio por exposición al calor y con exclusión del oxígeno en un paso de la coquización y, si se desea, el pirolizado resultante, a menudo granado, de material que contiene coque y titanio podrá triturarse o molerse hasta el tamaño de grano deseado en función del ámbito de uso.

De esta manera, un tratamiento térmico previo, por ejemplo la coquización, garantizará de modo fiable que se expulsen durante dicha coquización los componentes volátiles, que perjudican el contacto íntimo entre los materiales que contienen coque y titanio en el alto horno, garantizando de este modo el contacto íntimo entre el material que contiene coque y titanio. Con este procedimiento, los compuestos empleados que contienen titanio pueden reaccionar ya total o parcialmente con el material que contiene carbón para formar el TiOC, TiC, TiCN y compuestos similares altamente refractarios. Por lo tanto, la mezcla o los materiales unidos físicamente entre sí por lo menos de modo parcial (material que contiene coque y material que contiene titanio), que se entiende también como fundente que contiene coque y titanio de la invención, puede reaccionar directamente en el lugar de la reacción dentro del recipiente metalúrgico sin la interferencia de "reacciones de evaporación" de los componentes volátiles, para formar los carbonitruros de titanio.

30 El fundente de material que contiene coque y compuestos que contienen titanio de la invención puede contener del 10 al 98 % en peso, con preferencia del 25 al 95 % en peso, con preferencia especial del 35 al 90 % en peso, con preferencia muy especial del 45 al 80 % en peso de material que contiene coque, coque en particular, porcentajes calculados con respecto al contenido total de carbón y referido al material que se ha secado con preferencia a 105°C.

El fundente de compuestos que contienen titanio y de material carbonado de la invención, en especial cuando se produce por una coquización convencional, contiene con preferencia del 10 al 65 % en peso de materiales o compuestos que contienen titanio y una cantidad del 35 al 90 % en peso de material que contiene coque, con preferencia una cantidad del 20 al 55 % en peso de materiales o compuestos que contienen titanio y una cantidad del 45 al 80 % en peso de material que contiene coque. Todos los datos de la descripción de contenidos de sólidos en % en peso se refieren a un material secado a 105°C.

Los materiales que contienen titanio empleados para la producción del fundente de la invención contienen por lo general del 5 al 60, con preferencia del 10 al 60 % en peso de Ti, en su mayor parte en forma de TiO₂ o en combinación con otros metales en forma de titanatos. Como materiales sintéticos que contienen dióxido de titanio pueden utilizarse los procedentes de la producción de dióxido de titanio de los procesos del sulfato o del o cloruro, los productos intermedios, los productos secundarios o los materiales residuales de la producción corriente de TiO₂. También es posible emplear como materiales sintéticos que contienen titanio los residuos o desechos de la industria química o papelera o de la extracción de titanio. Los residuos típicos de TiO₂ son los resultantes de la producción de TiO₂ con arreglo al método del sulfato. Pueden utilizarse con ventaja en el contexto de la presente invención los catalizadores que contienen titanio, p.ej. los catalizadores DENOX o los catalizadores de Claus. Pueden utilizarse además los sustratos naturales de titanio, por ejemplo la ilmenita, la arena de ilmenita, la arena de rutilo y/o las escorias que contienen titanio (p.ej. la escoria Sorel), que son capaces de formar carbonitruros de titanio refractarios en el lugar de reacción del alto horno. Los sustratos de titanio naturales y sintéticos recién mencionados pueden utilizarse a título individual o bien en forma de mezclas para la producción de compuestos de titanio que contienen coque.

Además del carbono y el TiO₂ (calculados a partir del titanio total), el fundente de la invención de material que contiene coque y compuestos que contienen titanio podrá contener otros componentes de óxidos metálicos y/o hidróxidos metálicos, p.ej. Al₂O₃, óxido de hierro, CaO, MgO, SiO₂, ZrO₂, Al(OH)₃, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ u óxidos mixtos de los mismos así como mezclas de varios componentes entre sí, también otros componentes por ejemplo los formadores de escoria, en una cantidad situada con preferencia hasta el 50 % del peso total.

En función del uso a que se destine, el fundente de material que contiene coque y compuestos que contienen titanio de la invención puede introducirse también por soplado en la zona del pedestal o pilar próxima a las zonas dañadas. En este caso, el fundente de la invención podrá tener con preferencia un contenido de agua del 0,1 al 15 % en peso.

ES 2 504 980 T3

Como alternativa, la adición del fundente de material que contiene coque y compuestos que contienen titanio de la invención puede tener lugar durante la preparación del carbón de inyección de grano fino (PCI) para su inyección por soplado en el alto horno. En este caso, el fundente de material que contiene coque y compuestos que contienen titanio de la invención pueden añadirse ya a las materias primas carbonadas. La cantidad añadida de fundente de material que contiene coque y compuestos que contienen titanio de la invención puede situarse entre el 0,5 el 100 % en peso, con preferencia entre el 0,5 y el 80 % en peso, con mayor preferencia entre el 1 y el 50 % en peso y con preferencia especial entre el 2 y el 40 % en peso del material inyectado por soplado.

- Como alternativa, el fundente de material que contiene coque y compuestos que contienen titanio de la invención puede añadirse al material carbonado, por ejemplo aceite, aceite pesado, alquitrán, brea, y/o gas natural y después invectarse por soplado en el recipiente metalúrgico a través de las toberas.
- De manera similar, puede realizarse la inyección por soplado conjunto del fundente de material que contiene coque y compuestos que contienen titanio de la invención y con otros materiales introducidos por soplado, por ejemplo plásticos, a través de las toberas al interior del recipiente metalúrgico en una cantidad de hasta el 50 % del peso total del material introducido por soplado.
- El fundente que contiene coque y titanio se caracteriza porque pueden evitarse los procesos que requieren mucha dedicación de tiempo y dinero, que se llevan a cabo únicamente en el alto horno y porque los materiales empleados pueden utilizarse sin componentes volátiles y otras impurezas. El uso del fundente es por tanto "energéticamente neutro", ya que no se extrae energía del alto horno para la evaporación de los componentes volátiles o para la coquización del carbón y porque nada del coque alimentado al alto horno para la producción de hierro se destina a este otro fin.
 - Cuando las partículas de coque finamente divididas (sin componentes volátiles) se combinan con las partículas de titanio altamente reactivas, la formación de carburos de titanio tiene lugar a una velocidad notablemente superior que cuando se inyectan por soplado las partículas convencionales de carbón pulverizado. Introduciendo los fundentes que contienen coque y titanio en el horno, la formación de compuestos de titanio altamente resistentes al desgaste tiene lugar "in situ" debido a la proximidad local de los dos reactivos, sin que la reacción se vea obstaculizada en lo fundamental por los componentes volátiles. De este modo se forman por unidad de tiempo cantidades significativamente mayores de compuestos refractarios de titanio, que seguidamente se depositan sobre el revestimiento refractario a proteger.
- Cuando se introducen los sustratos de titanio que contienen coque para la formación y depósito de compuestos de titanio resistentes al desgaste, entonces se desencadena la reducción directa. Debido al efecto de la reducción directa se requieren cantidades menores de sustancias que contienen titanio que las que requiere el uso según el estado actual de la tecnología. Por lo tanto puede reducirse el uso de sustratos caros de titanio y se incrementa la eficiencia económica del proceso.
 - Las menores cantidades empleadas y el mayor grado de conversión en compuestos de Ti(C,N) conducen, pues, a una mejor calidad de la escoria debido al menor contenido de TiO₂ y por consiguiente a un más fácil aprovechamiento de la arena de la escoria.

45

25

30

5

REIVINDICACIONES

1. Fundente que contiene coque y titanio para la introducción en recipientes metalúrgicos con el fin de aumentar la durabilidad y de reparar el revestimiento refractario, con un contenido de compuestos de titanio y con un contenido comprendido entre el 10 y el 98 % en peso de material de coque, porcentajes referido al peso total del fundente, que no contiene o contiene solamente cantidades pequeñas, inferiores al 25 % en peso, porcentaje referido al material de coque, de sustancias que son volátiles en las temperaturas existentes en el lugar de la reacción, dicho fundente se obtiene por coquización combinada del material carbonado y de los compuestos que contienen titanio.

5

20

25

40

45

- 2. Fundente que contiene coque y titanio según la reivindicación 1, que puede obtenerse por la coquización combinada de material carbonado y compuestos que contienen titanio y por lo menos uno de los de óxidos metálicos e hidróxidos metálicos elegidos entre el Al₂O₃, óxidos de hierro, CaO, MgO, SiO₂, ZrO₂, óxidos mixtos y mezclas de los mismos en una cantidad de hasta el 50 % en peso, porcentaje referido a la cantidad total de fundente.
- 3. Fundente según la reivindicación 1 ó 2, en el que como material carbonado se emplea un formador de coque, que se elige entre los compuestos carbonados pirolizables.
 - 4. Fundente según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3, con un contenido de material de coque inferior al 10 % en peso de sustancias que son volátiles en las temperaturas existentes en el lugar de reacción, porcentaje referido al material de coque.
 - 5. Fundente según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 4, que lleva del 25 al 95, con preferencia del 35 al 85, con mayor preferencia del 45 al 80 % en peso de material de coque, porcentaje referido a la cantidad total de fundente.
 - 6. Fundente según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, que lleva un contenido del 10 al 65 % en peso de compuestos de titanio y un contenido del 35 al 90 % en peso de material de coque, porcentajes referidos a la cantidad total de fundente.
- 30 7. Fundente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un tamaño de partícula que en un 90%, con preferencia en un 100 % es menor que 100 mm, con preferencia menor que 10 mm, con mayor preferencia menor que 1 mm y con preferencia especial menor que 0,5 mm.
- 8. Fundente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, con un tamaño de partícula que en un 90 %, con preferencia en un 100% es menor que 200 μm, con preferencia menor que 100 μm.
 - 9. Proceso de producción de un fundente que contiene coque y titanio según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 8, caracterizado porque compuestos que contienen titanio se mezclan con un material carbonado como formador de coque y de este modo se somete la mezcla resultante a un tratamiento térmico, en especial a una pirólisis, en un horno de coquización o en un horno de lecho fluidizado.
 - 10. Proceso según la reivindicación 9, caracterizado porque los compuestos que contienen titanio se mezclan con carbón y porque la mezcla resultante se somete a la coquización con exclusión de oxígeno en un horno de coquización o en un horno de lecho fluidizado.
 - 11. Proceso según la reivindicación 9 ó 10, en el que, después de la coquización, se somete la mezcla a un paso de trituración, por ejemplo molienda o tamizado.
- 12. Proceso para la producción de un fundente que contiene coque y titanio según la reivindicación 1, en el que los compuestos que contienen titanio se mezclan con el coque y/o coque de petróleo, la mezcla resultante después se seca con preferencia y, si fuera necesario, la mezcla seca se muele en un molino.
- 13. Un proceso para la aceleración de la formación de carburos de titanio altamente refractarios por reducción directa en procesos metalúrgicos, caracterizado porque se introduce en el recipiente metalúrgico, con preferencia se inyecta por soplado un fundente con preferencia de grano fino, que contiene coque y titanio según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 8.
- 14. Proceso según la reivindicación 13, caracterizado porque se añaden carbón PCI al fundente que contiene coque y titanio según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 8 para la inyección por soplado en el alto horno y entonces dicha mezcla se introduce por las toberas, dicha adición del carbón PCI al fundente que contiene coque y titanio se realiza con preferencia en una cantidad comprendida entre el 0,5 y el 80, con mayor preferencia entre el 1 y el 50 y con preferencia especial entre el 2 y el 40 % del peso total de la mezcla introducida por soplado.
- 15. Uso de un fundente que contiene coque y titanio según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 8, para la introducción en recipientes metalúrgicos con el fin de aumentar la durabilidad y de reparar el revestimiento refractario.