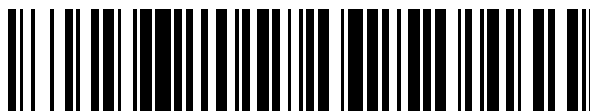


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 424**

51 Int. Cl.:

**C22B 7/00** (2006.01)

**C02F 1/66** (2006.01)

**C21C 7/076** (2006.01)

**C23G 1/36** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2007** **E 07730589 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014** **EP 2016201**

54 Título: **Método en relación con la producción de acero**

30 Prioridad:

**10.05.2006 FI 20060460**

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

**23.01.2015**

73 Titular/es:

**OUTOKUMPU, OYJ (100.0%)**

**RIIHITONTUNTIE 7**

**02200 ESPOO, FI**

72 Inventor/es:

**LUNNER, SVEN-ERIK**

74 Agente/Representante:

**GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro**

ES 2 527 424 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

Método en relación con la producción de acero.

- 5 La presente invención se refiere a un método de optimización de la composición en un producto que puede usarse como agente fundente en la producción de acero, preferentemente en la producción de acero inoxidable.

La producción de acero, particularmente acero inoxidable, comprende fases de recocido y decapado. El recocido es un tratamiento térmico que tiene como objetivo la recristalización de la microestructura del acero y hace dúctil al acero. En la fase de recocido, una capa de óxido se forma sobre la superficie del acero, y una capa empobrecida en cromo se forma directamente por debajo de la capa de óxido. Ambas de estas dos capas se retiran mediante decapado.

En la fase de decapado, el producto de acero recocido se trata mediante ácido, generalmente una mezcla de diferentes ácidos, mediante la cual los depósitos metálicos no deseados en la superficie son retirados. Una mezcla de ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$  y ácido fluorhídrico,  $\text{HF}$ , es la más eficaz para el decapado de acero inoxidable. Los metales disueltos forman complejos y depósitos metálicos que no han sido retirados del proceso. Especialmente, es difícil manipular líquidos de decapado usados que contienen ácidos mezclados, tales como una mezcla de ácido nítrico y ácido fluorhídrico, que contienen fluoruros. También el contenido de, por ejemplo, óxidos de hierro, cromo y níquel en la producción de acero inoxidable constituye un problema de manipulación.

Después del decapado, el producto de acero se limpia por descarga de agua, con lo que se forma agua de limpieza ácida. Los metales disueltos en forma de complejos y depósitos metálicos, así como el agua de limpieza ácida, constituyen materiales de desecho de varios impactos medioambientales, y deben someterse a una manipulación especial para no causar varios daños medioambientales. De forma similar al caso en otras industrias del proceso, también existe un objetivo en la industria acerera de recuperar productos de desecho y de cerrar el ciclo.

La publicación WO 2005/098054 describe un método en relación con la producción de acero para la manipulación de lodo de hidróxido formado en la neutralización de agentes de decapado contaminados con metal usados procedentes de una etapa de decapado para acero, preferentemente acero inoxidable. La neutralización de líquido de decapado usado se realiza a un pH de aproximadamente 9-10, por adición de álcali, habitualmente hidróxido cálcico,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , pero también pueden usarse otros aditivos alcalinos, por ejemplo carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ), hidróxido sódico ( $\text{NaOH}$ ). Antes de la neutralización, puede tener lugar la reducción de cromo del líquido procedente de la etapa de decapado "neólito" (pH 6-6,5). Se realiza la regeneración de ácidos libres en los ácidos de decapado y la reducción de humos nitrosos ( $\text{NO}_x$ ) puede obtenerse mediante control de la retirada catalítica selectiva o tratamiento con peróxido de hidrógeno. Después de la neutralización, el líquido de decapado neutralizado se deshidrata a un contenido de sustancia seca de al menos el 30% en peso. Este producto deshidratado se denomina lodo de hidróxido, que contiene, entre otros, fluoruro cálcico ( $\text{CaF}_2$ ), sulfato cálcico ( $\text{CaSO}_4$ ) e hidróxidos de hierro, cromo y níquel así como molibdato cálcico o de hierro al menos en el caso de que se use ácido fluorhídrico en el líquido de decapado y en el caso de la producción de acero inoxidable. El lodo de hidróxido se seca y se calcina o se sinteriza a un producto estable mecánicamente, de modo que el fluoruro cálcico en el lodo de hidróxido pueda usarse para sustituir a la fluorita natural como agente fundente en relación con la producción de acero.

En la publicación WO 2005/098054, se dice además que experimentos de calcinado de lodo de hidróxido en un horno rotatorio han demostrado dar un producto estable. Estos experimentos no se describen adicionalmente, dado que el lodo de hidróxido tenía un contenido de humedad excepcionalmente elevado del 55-60%, lo que dio como resultado problemas anormales durante el calcinado. Una conclusión del experimento era que es probable que la fracción de finos del lodo de hidróxido se reduzca, si el contenido de humedad en el lodo de hidróxido y la velocidad de rotación del horno rotatorio son suficientemente bajos.

El objeto de la presente invención es eliminar algunas desventajas de la técnica anterior y conseguir un método mejorado y optimizado de manipulación del lodo de hidróxido formado en la neutralización de agentes de decapado contaminados con metal usados de una etapa de decapado para acero, preferentemente acero inoxidable para producir un producto estable en un horno rotatorio. Las características esenciales de la presente invención se enumeran en las reivindicaciones adjuntas.

La presente invención se basa en el método descrito en la mencionada publicación WO 2005/098054 para optimizar la composición del lodo de hidróxido como un formador de escoria para un taller de fundición. De acuerdo con la presente invención, la neutralización de los líquidos de decapado usados procedentes de la producción de acero, particularmente de la producción de acero inoxidable, se lleva a cabo de manera controlada para tener un producto estable después del proceso de calcinado y/o sinterizado en un horno rotatorio. Por consiguiente, en la neutralización de los líquidos de decapado usados se utiliza medición automática del pH. La adición del medio de neutralización se monitoriza mediante los electrodos de pH autolimpiables. A los electrodos de pH se les hace

funcionar de forma continua, y estos electrodos de pH ajustan el valor de pH en el intervalo entre 9,0 y 9,5. Este intervalo de pH se consigue mediante la adición del medio neutralizante reactivo de, como máximo, el 5%, preferentemente, como máximo, el 2% de la masa total de los líquidos de decapado usados a neutralizar.

- 5 La composición del lodo de hidróxido a tratar en la neutralización depende fuertemente de la producción de diferentes grados de calidad de acero inoxidable, dado que diferentes grados de calidad de acero inoxidable tienen que ser tratados y decapados de diferentes maneras. Por lo tanto, la medición del pH se realiza automáticamente y la adición del medio de neutralización se monitoriza de manera continua. Además, un exceso de la adición de medio de neutralización se evita para garantizar que esencialmente ningún extra del medio de neutralización está presente en el lodo de hidróxido a neutralizar.
- 10 El medio de neutralización en el método de la invención es un compuesto que contiene calcio, que presenta una buena solubilidad con la mezcla de los líquidos de decapado usados a neutralizar. El medio de neutralización es, preferentemente, hidróxido cálcico,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , que tiene una buena calidad con una muy buena reactividad. Esto significa que el hidróxido cálcico adecuado para el método de la invención está esencialmente puro de impurezas comunes, tales como dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). Otra alternativa para la neutralización es carbonato cálcico,  $\text{CaCO}_3$ .
- 15 Cuando se usa hidróxido cálcico como medio de neutralización de acuerdo con la invención, es ventajoso ajustar la humedad del producto de neutralización, el lodo de hidróxido, en el intervalo del 45 al 50%. Si el lodo de hidróxido contiene un exceso de humedad en comparación con este intervalo ventajoso para el procesamiento adicional en el horno rotatorio, el exceso de humedad se elimina en deshidratación o en evaporación calentando el lodo de hidróxido con aire caliente.
- 20 El lodo de hidróxido que tiene un contenido de humedad preferible es procesado adicionalmente en un horno rotatorio en el intervalo de temperatura de 950 a 1050°C para conseguir un producto de horno rotatorio bien sinterizado y mecánicamente estable y sin limaduras. Si fuera deseable, el producto de horno rotatorio se procesa adicionalmente en una máquina de briquetación en presencia de polvo de fluoruro cálcico esencialmente libre de carbono,  $\text{CaF}_2$ , como sustancia aglutinante para dar la resistencia deseada para las briquetas. El producto de horno rotatorio y/o las briquetas producidas pueden utilizarse como agente fundente en lugar de o en combinación con fluorita normal,  $\text{CaF}_2$ , por ejemplo en un convertidor AOD o en un convertidor CLU para la producción de acero inoxidable.
- 25 De acuerdo con la invención, cuando se usa hidróxido cálcico en la cantidad de, como máximo, el 5%, preferentemente, como máximo, el 2% de la masa total de los líquidos de decapado usados a neutralizar, se observa que se consiguen las siguientes ventajas en el lodo de hidróxido para mejorar la calidad del producto final después del tratamiento en el horno rotatorio:
  - 30 1. La concentración de fluoruro cálcico,  $\text{CaF}_2$ , en el producto de horno rotatorio puede mantenerse en un nivel del 45 al 55% de la masa total del producto de horno rotatorio, lo que es favorable para un formador de escoria.
  - 35 2. La cantidad de finos (el tamaño de partícula del producto de horno rotatorio menor de 2 mm) puede mantenerse en un nivel bajo, preferentemente el 25% de la masa total del producto de horno rotatorio.
  3. La calidad de las briquetas retiene la resistencia durante un largo periodo, suficiente para almacenamiento y procesamiento adicional por ejemplo en un convertidor AOD o en un convertidor CLU. La adición de una sustancia aglutinante tal como polvo de fluoruro cálcico,  $\text{CaF}_2$  si fuera necesario, para dar a las briquetas su resistencia requerida.
  - 40 4. La concentración de cromo hexavalente perjudicial ( $\text{Cr}^{6+}$ ) en el producto de horno rotatorio puede mantenerse a un nivel inferior al 0,5% de la masa total del producto de horno rotatorio.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método en relación con la producción de acero para la manipulación de lodo de hidróxido formado en la neutralización de agentes de decapado contaminados con metales usados procedentes de una etapa de decapado para acero, preferentemente acero inoxidable, y para usar fluoruro cálcico en el lodo de hidróxido para sustituir a la fluorita natural como agente fundente en relación con la producción de acero, **caracterizado porque** la adición de hidróxido cálcico,  $\text{Ca(OH)}_2$ , como medio de neutralización reactivo se monitoriza mediante los electrodos de pH que funcionan de manera continua, y el valor de pH se ajusta en el intervalo entre 9,0 y 9,5 mediante la adición de hidróxido cálcico,  $\text{Ca(OH)}_2$ , de como máximo el 5% de la masa total de los líquidos de decapado usados a neutralizar, de modo que el contenido de humedad del lodo de hidróxido neutralizado está entre el 45 y el 50%.
- 10
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el valor de pH se ajusta mediante la adición de hidróxido cálcico,  $\text{Ca(OH)}_2$ , de como máximo el 2% de la masa total de los líquidos de decapado usados a neutralizar.
- 15
3. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** el lodo de hidróxido neutralizado se calcina y se sinteriza en un horno rotatorio en el intervalo de temperatura de 950 a 1050°C.
- 20
4. Método de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** el producto procedente del horno rotatorio se briqueta usando, como sustancia aglutinante, polvo de fluoruro cálcico esencialmente libre de carbono,  $\text{CaF}_2$ .