(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 530 213**

(51) Int. CI.:

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: **06.04.2005 E 05722311 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.10.2014 EP 1733061**

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

(30) Prioridad:

07.04.2004 SE 0400937

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.02.2015

(73) Titular/es:

OUTOKUMPU OYJ (100.0%)
Riihitontuntie 7
02200 Espoo, FI

(72) Inventor/es:

LUNNER, SVEN-ERIC y
GUOZHU, YE

(74) Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

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.

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un método de producción de un producto que puede usarse como agente fundente en la producción de acero. La invención también se refiere a un método en relación con la producción de acero, preferentemente de un acero inoxidable, que comprende producción de una hornada de acero, descarburación de la hornada de acero con lo que se aplica una escoria encima de dicha hornada de acero. Finalmente, la invención también se refiere a un producto producido de acuerdo con la invención.

TÉCNICA ANTERIOR

La producción de acero, especialmente acero inoxidable, comprende procesos de recocido y decapado. El recocido es una operación de tratamiento térmico que tiene como objetivo la recristalización de la microestructura del acero y hacerle dúctil. En el 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.

Decapado significa que el producto de acero recocido es tratado mediante ácido, generalmente una mezcla de diferentes ácidos, mediante la cual los depósitos metálicos no deseados en la superficie son eliminados. Una mezcla de ácido nítrico, HNO_3, y ácido fluorhídrico, HF, es la más eficaz para el decapado de acero inoxidable. Los metales disueltos forman complejos y depósitos metálicos que deben ser eliminados del proceso. Especialmente, es difícil manipular líquidos de decapado usados que contienen ácidos mixtos, tales como una mezcla de ácido nítrico (HNO) y ácido fluorhídrico (HF), que contiene 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 tratamiento de 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 fuerte impacto medioambiental, y deben someterse a una manipulación especial para no causar daños medioambientales graves. De forma similar al caso en otras industrias del proceso, también existe un esfuerzo en la industria acerera por recuperar productos de desecho y cerrar el ciclo.

Se conocen varios métodos diferentes para intentar regenerar los ácidos libres (HNO y HF) del líquido de decapado usado. Una técnica para esto, que ha sido usada durante mucho tiempo por el solicitante de la presente invención, es el proceso de retardo de ácido, denominado habitualmente como SAR (Retardo de ácido Scanacon). Una planta de SAR funciona para mantener la concentración de metales en el baño de decapado a un nivel bajo y estable, y consta de una etapa del proceso mecánica y una química. La etapa mecánica separa el ácido y el lodo metálico (óxido metálico, fluoruro metálico), en una fase sólida. La etapa química separa el ácido y los iones metálicos disueltos, con ayuda de un lecho de resina. Desde la planta de SAR, un ácido concentrado libre con un bajo contenido de metal es reciclado de vuelta al baño de decapado. Para recuperar aún más ácido nítrico libre, puede usarse una etapa de electrodiálisis que separa aniones y cationes en el ácido por medio de una técnica de membrana. La separación de iones es acelerada por una fuente eléctrica de CC. Los iones metálicos separados, junto con un ácido libre débil, y el lodo, son bombeados a la planta de neutralización para destrucción.

Otra técnica, llamada el proceso Pyromar, utiliza la descomposición térmica de complejos de fluoruro metálico para recuperar ácido fluorhídrico, ácido nítrico y metales. Mediante pulverización-calcinación, un líquido de decapado usado se convierte en fase gaseosa, donde después puede convertirse en un ácido reutilizable mediante una o más columnas de absorción. Los metales forman óxidos metálicos y deben someterse a reducción antes de ser usados en el taller de fundición. El proceso presenta varios inconvenientes. Grandes cantidades de humos nitrosos (NO_x) se forman mediante la pulverización-calcinación, y estos humos deben ser destruidos mediante, por ejemplo, control de eliminación catalítica selectiva (SCR). Mediante la formación de NO_x, grandes cantidades (aproximadamente el 30-40%) del ácido nítrico desaparecen, lo que causa un desequilibrio en las cantidades recuperadas de ácido fluorhídrico y ácido nítrico. Otro inconveniente más es que los óxido metálicos están en forma de limaduras, tienen una baja densidad (0,5 g/cm^3), y que contienen elevadas cantidades de fluoruros (> 1%) lo que hace difícil reducir el producto de óxido a una forma metálica.

Otra técnica más se denomina OPAR (Recuperación de ácido de decapado de Outokumpu), en la que se usa ácido sulfúrico para descomponer los complejos de fluoruro metálico en el líquido de decapado usado, haciéndolo reaccionar y formando sulfatos metálicos. El ácido mixto de HNO_3 y HF, recuperado de este modo, se separa por evaporación y condensación. El condensado es reciclado de vuelta al baño de decapado, y los sulfatos metálicos formados en el proceso son tratados térmicamente, filtrados en una prensa filtro y finalmente neutralizados mediante hidróxido cálcico y escoria usada procedente del taller de fundición. El proceso es muy costoso y el proceso de

neutralización da como resultado un incremento de volumen de 4-5 veces, generando de este modo grandes cantidades de sulfato cálcico metálico y lodo de hidróxido metálico que tienen que ser descargadas. Actualmente no existe ninguna técnica para reciclar óxidos metálicos y ácido sulfúrico.

En la planta de neutralización, el líquido de decapado usado se neutraliza mediante hidróxido cálcico, $Ca(OH)_2$, con lo que resulta un lodo que consta de diferentes hidróxidos metálicos $Me(OH)_x$, fluoruro cálcico (CaF_2) y sulfato cálcico (CaSO). Actualmente, dicho lodo es descargado. En caso de lluvia, existe un riesgo de que algunos metales sean lixiviados desde el vertedero, lo que significa que el agua de lixiviación debe manipularse y devolverse a la planta de neutralización. Características de dicho lodo se conocen, por ejemplo, del documento “Fine-Particle Characterization - An Important Recycling Tool” JON, vol. 54, no. 12, 1 de diciembre de 2002 de Bo Lindblom et al. En su interior se afirma que el calentamiento causa que varias fases cristalinas, tales como CaF_2 y espinelas de la composición de FR-Ni-Cr, se formaran. Además, por medio del calentamiento el lodo pierde peso debido a la extracción del agua de hidratación en el lodo, lo que es importante para la selección de técnicas de aglomeración apropiadas.

Durante los últimos años, unas exigencias medioambientales más rigurosas han conducido, entre otras cosas, a exigencias más estrictas de diseños de vertederos, lo que ha dado como resultado costes muy elevados. Además, en el futuro puede introducirse un impuesto de vertederos. Esto ha provocado el comienzo de investigaciones que consideran la posibilidad de mantener baja la cantidad de lodo descargado.

En la patente sueca no. SE 519776 del solicitante de la presente invención, se desvela un método de reutilización de lodo de hidróxido que contiene metal desde una etapa de decapado. El lodo de hidróxido se mezcla con una mezcla que tiene un contenido de una sustancia del grupo 14 de la tabla periódica, y se le permite solidificar mediante endurecimiento o polimerización, con lo que el contenido de agua cae a por debajo del 15%. La mezcla solidificada puede reciclarse a continuación a una hornada de acero en relación con la producción de acero en un horno de arco. El método también permite que productos residuales pulverulentos o finamente dispersados que comprenden metales, óxidos metálicos e hidróxidos metálicos, sean reciclados a la fabricación de acero. También se muestra que los metales en el producto pasan a la hornada de acero, que el carbono sale como dióxido de carbono, el agua como vapor de agua (en pequeñas cantidades), y que el silicio, los óxidos, fluoruros etc., pasan a la escoria. Los inconvenientes del método son que los fluoruros desgastan el revestimiento interno del horno de arco, y que el agua debe ser evaporada lo que incrementa el tiempo de procesamiento en el horno de arco.

Se conoce a partir del documento DE 36 34 106 el uso de un residuo de destilación de agente de decapado que contiene sales metálicas, tal como un componente que contiene fluoruro, en la producción de un aditivo formador de escoria para la producción de acero. Además, se describe un método para la producción del aditivo formador de escoria, que comprende destilación del líquido de decapado para evaporar los ácidos libres, ácido nítrico y ácido fluorhídrico, y para cristalizar fluoruros metálicos como lodo húmedo. Seguidamente, el lodo se filtra para eliminar el agua y el ácido adicionales, y el lodo deshidratado se mezcla con cal cáustica, CaO. Esta mezcla puede añadirse a una hornada de acero como un aditivo formador de escoria. El formador de escoria será relativamente poroso, lo que le hace difícil de manipular. Cualquier humedad restante también puede causar explosiones de polvo, y los componentes gaseosos producirán emisiones de NO_x aumentadas que constituyen una carga para la planta de limpieza de gases de la acerería. Otros inconvenientes del método son que el proceso de destilación es costoso, y que es difícil reciclar el ácido nítrico. Aproximadamente el 40% del ácido nítrico sale junto con el vapor que es evaporado, y este ácido nítrico debe ser destruido en el SCR en la planta de limpieza de gases.

BREVE INFORME DE LA INVENCIÓN

La invención se refiere a 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. La controvertida idea forma la base de la invención, de en lugar de centrarse previamente en la recuperación de los metales del lodo de hidróxido, centrarse ahora en el contenido de fluoruro cálcico, y considerar que este fluoruro cálcico es un recurso en lugar de una carga. El solicitante de la presente invención se ha esforzado en encontrar un método que permita la manipulación del fluoruro cálcico en el lodo de hidróxido, para usarlo como sustituto para la fluorita natural (llamada habitualmente fundente) como un agente fundente. Esto se consigue mediante un método de producción de un agente fundente que puede usarse en la producción de acero, preferentemente acero inoxidable, caracterizado porque como materia prima para la producción de dicho agente fundente se usa un lodo de hidróxido que resulta de la neutralización de líquido de decapado contaminado con metales procedente de una etapa de decapado para un acero, conteniendo dicho lodo de hidróxido al menos un compuesto que contiene fluoruro, y porque dicho lodo de hidróxido es calcinado. La invención también proporciona un método en relación con la producción de acero, preferentemente acero inoxidable, que comprende la producción de una hornada de acero y la descarburación de la hornada de acero, con lo que se forma una escoria encima de dicha hornada de acero, caracterizado porque un producto de acuerdo con la invención se añade a dicha escoria.

Mediante la invención, también es posible conseguir una o varias de las siguientes ventajas:

- el lodo de hidróxido puede reciclarse a la producción de acero esencialmente sin ninguno de los inconvenientes del proceso

- el lodo de hidróxido puede reciclarse a la producción de acero esencialmente sin ningún riesgo para la salud para el personal
- los metales en el lodo de hidróxido pueden recuperarse
- el lodo de hidróxido puede sustituir a la fluorita natural esencialmente sin alterar las propiedades del acero producido
- es posible hacerse cargo del lodo de hidróxido ya descargado y que se origina a partir de líquidos de decapado contaminados con metales, ácidos
- el lodo de hidróxido puede ser procesado a un producto mecánicamente estable que puede constituir un agente fundente
- un agente fundente puede producirse mediante un método que, en lo esencial, es sencillo y económico
- un agente fundente puede producirse esencialmente sin riesgos para la salud para el personal.

La invención se ha desarrollado principalmente para uso en relación con la producción de acero inoxidable, pero también puede usarse en relación con la producción de otros tipos de acero, tales como la producción de acero al carbono.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS ADJUNTOS

La figura 1 es un diagrama de flujo del proceso,

La figura 2 muestra un gráfico sobre los contenidos de Cr^{6+} en una planta de control de emisión de gases de escape.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

El proceso de la invención se describe a continuación con referencia al diagrama de flujo en la figura 1. Líquidos de decapado ácidos, que contienen metales y usados que pueden manipularse de acuerdo con la invención son líquidos de decapado químicamente ácidos 1, así como líquidos de decapado neutros para decapado electrolítico. Dichos líquidos de decapado usados comprenden ácidos residuales, tales como ácido fluorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, sales de dichos ácidos, incluyendo sulfato sódico por ejemplo, y fluoruros metálicos y óxidos metálicos disueltos. En relación con el método, se realiza una neutralización conocida *per se* 2 del líquido de decapado usado a un pH de aproximadamente 9-10, mediante la adición de álcali, habitualmente lechada de cal, $Ca(OH)_2$, pero también pueden usarse otros aditivos alcalinos, por ejemplo CaCO, NaOH. Antes de la neutralización, puede tener lugar la reducción con cromo del líquido procedente de la etapa de decapado de neólito 9 (pH 6-6,5) 3. La regeneración de ácidos libres en los ácidos de decapado se realiza en una etapa de SAR 4 y etapa de electrodiálisis 5. La reducción de los humos nitrosos (NO_x) puede obtenerse mediante control de eliminación catalítica selectiva (SCR) de tratamiento con peróxido de hidrógeno 10.

Después de la neutralización, el líquido de decapado neutralizado se deshidrata 6, de forma adecuada mecánicamente en una prensa de filtro por ejemplo, hasta un contenido de sustancia seca de al menos el 30% en peso, preferentemente al menos el 50% en peso y hasta el 80% en peso, pero normalmente no más de hasta el 70% en peso. El agua efluente que contiene algunos nitratos ($Ca(NO_3)$, pH 9-10) puede ser conducida al recipiente.

El producto deshidratado se denomina lodo de hidróxido. El lodo de hidróxido contiene, por ejemplo, CaF_2, $CaSO_4$ e hidróxidos de Fe, Cr, Ni y molibdato de Ca o Fe, al menos en el caso en que se usa 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 7 hasta un producto mecánicamente estable antes de que se añada como agente fundente en el convertidor AOD 8 en la producción de acero.

Con el propósito de descubrir métodos adecuados para el tratamiento del lodo de hidróxido, se han llevado a cabo exhaustivos experimentos para obtener un producto capaz de constituir un agente fundente.

EXPERIMENTOS EMPRENDIDOS

Los experimentos introductorios para el tratamiento de lodo de hidróxido comprendieron:

- calcinación y fusión en un horno Tamman de 3 kg (> 1500°C),
- fusión en un horno rotatorio de 20 kg,
- calcinación en un horno Kanthal a pequeña escala (1100°C),
- calcinación en un horno de campana, 500 kg/hornada,

- calcinación en un convertidor Kaldo a escala piloto (6 toneladas), con ayuda de un quemador LPG,
- secado en una cámara de secado (200°C),
- tratamiento en un horno de CC a escala piloto (10 toneladas y 3 MW).

De estos experimentos, son los experimentos de calcinación en un horno de campana estacionario calentado eléctricamente y los experimentos de calcinación en un convertidor Kaldo rotatorio calentado por LPG los que se describirán adicionalmente. Mediante estos experimentos, se ha conseguido un producto bien sinterizado, mecánicamente estable y sin limaduras, producto que se ha usado a continuación en posteriores experimentos para evaluación de las propiedades del lodo calcinado como agente fundente en un convertidor en lugar de o en combinación con fluorita estándar.

En una realización preferida de la invención, se usa un horno estacionario calentado eléctricamente (de campana) para la calcinación de lodo de hidróxido. A partir de la descripción a continuación, es evidente que esto da como resultado un producto que tiene muy buenas propiedades en términos de estabilidad mecánica, grado de sinterización y tamaño de pieza/partícula pero, de acuerdo con experimentos piloto realizados, también puede usarse un convertidor Kaldo para la calcinación. Además, los experimentos de calcinación en un horno rotatorio emprendidos han mostrado dar un producto estable. Estos experimentos no se describirán adicionalmente, dado que el lodo de hidróxido tenía un contenido de humedad excepcionalmente alto del 55-60% que daba como resultado problemas anormales durante la calcinación. Sin embargo, una conclusión del experimento es que es probable que la fracción de finos se reduzca si el contenido de humedad en el lodo de hidróxido y la velocidad de rotación del horno rotatorio son suficientemente bajos.

El proceso para calcinación de lodo de hidróxido en un horno estacionario (de campana) u horno rotatorio que es calentado eléctricamente o calentando mediante gas licuado del petróleo o gasoil, puede describirse de acuerdo con lo siguiente:

- calentamiento a 150-200°C, evaporación de agua libre en el lodo
- calentamiento a 600-900°C, evaporación del agua de cristalización, con lo que el material se vuelve completamente deshidratado
- calentamiento a 1000-1200°C, sinterización a un producto mecánicamente estable (hidrofundente o *hydroflux*)

El proceso para la calcinación de lodo de hidróxido en un convertidor (convertidor de tipo Kaldo) que es calentado por LPG, puede describirse be de acuerdo con lo siguiente:

a) calentamiento a 150-200°C, evaporación de agua libre en el lodo de hidróxido

b) calentamiento a 600-900°C, el agua enlazada químicamente sale

c) calentamiento a 1200-1300°C, el lodo de hidróxido se funde

d) evacuación del lodo de hidróxido fundido del horno para enfriarlo a temperatura ambiente durante la solidificación para formar un producto mecánicamente estable (hidrofundente)

e) trituración del producto hidrofundente solidificado

EXPERIMENTOS PILOTO

Para la calcinación se usaron 10 toneladas de lodo de hidróxido que tenía un contenido de azufre relativamente alto, y 2 toneladas de lodo de hidróxido que tenía un contenido de azufre relativamente bajo. El lodo de hidróxido con alto contenido de azufre se dividió en 3 partes que se calcinaron en un convertidor Kaldo después de haber sido secado primero en un horno de cámaras a 200°C. Las partes 1 y 2 se calentaron a 900°C en el convertidor Kaldo, y la parte 3 se fundió en el convertidor Kaldo. El lodo de hidróxido con bajo contenido de azufre se dividió en dos partes, de las cuales una parte, la parte no. 4, se secó en un horno de cámaras de acuerdo con lo anterior, y la otra parte, la parte no. 5, se secó al aire a temperatura ambiente. Estas dos partes bajo contenido de azufre se calcinaron en un horno de campana.

La composición promedio de las dos categorías de lodo de hidróxido al 85% de contenido seco, es decir después del secado a 110°C pero antes de la calcinación, se muestran en la tabla a continuación.

Tabla 1

CATEGORÍA	$Fe(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	$Ni(OH)_2$	MoO_3	CaF_2	$CaSO_4$	C	Na2O	CaO
Alto contenido de azufre	23,4	10,4	3,2	0,3	44,2	3,2	0,95	0,1	9,2
Bajo contenido de azufre	24,1	5,1	3,6	0,3	43,6	0,3	0,5	0	8,5

En la tabla a continuación, se muestran propiedades y cantidades del lodo de hidróxido calcinado que se obtuvo, y la temperatura durante la calcinación para las partes respectivas.

Tabla 2

PARTE	PESO (KG)	TEMPERATURA (ºC)	PROPIEDADES
1	En total 1850	900	Terrones pequeños, mal sinterizados, 10-20 mm, de poca resistencia
2			
3	450	1300	Terrones fundidos, duros, deben triturarse antes de usarlos
4	En total 670	1000-1100	Terrones sinterizados, duros que tienen un tamaño de 10-40 mm
5			

Durante la calcinación, el contenido de carbono se redujo al salir el carbono como dióxido de carbono. El carbono se origina a partir de carbonato cálcico que acompaña a la cal en el proceso de neutralización. Los materiales procedentes de las partes no. 1 y 2 eran aglomerados, pero tenían una resistencia muy mala y un pequeño tamaño. El material de la parte no. 3 era muy similar a la fluorita natural, con respecto a la resistencia y el tamaño.

Durante la calcinación en el horno de campana, se observó que el contenido de carbono era bajo incluso en este caso. El material de las partes no. 4 y 5 presentaba propiedades de resistencia muy buenas, en la práctica tan buenas como el material fundido de la parte no. 3.

Los materiales de las partes no. 1 y 2 se consideraron inadecuados para experimentos continuados, debido al riesgo de la formación de limaduras y debido a la mala resistencia. Los materiales de las partes no. 3, 4 y 5 no tenían ninguna o tenían una muy pequeña proporción de fracción de finos, y se consideraron adecuados para usarlos en experimentos posteriores. La composición de estos materiales se muestra en la tabla a continuación (% en peso):

Tabla 3

PARTE	Fe_2O_3	Cr_2O_3	NiO	MoO_3	CaF_2	$CaSO_4$	C	Na_2O	CaO	SiO_2	MgO
1	25,2	11,8	3,1	0,3	47,8	3,0	0,01	0,1	7,1	1,8	0,6
2	25,4	11,6	3,0	0,2	47,6	2,9	0,01	0,1	7,3	1,9	0,6
3	25,3	11,7	3,0	0,2	41,0	2,8	0,01	0,1	14*)	2,0	0,5
4	27,9	6,1	3,4	0,3	51,5	0,4	0,02	0	10,5	1,9	0,4
5	27,6	5,9	3,5	0,2	51,2	0,4	0,02	0	10,8	2,1	0,4
*) Dado como contenido residual hasta el 100%											

Durante los experimentos, no se realizaron mediciones con respecto a la aparición de HF o SO_2, ambos de los cuales son irritantes a bajos contenidos. La tabla muestra sin embargo, respecto a la parte no. 3, que CaF_2 se pierde parcialmente a temperaturas cercanas a 1300°C. No se ha observado ninguna pérdida de CaF_2 en relación con las partes no. 1, 2, 4 y 5.

La fluorita natural usada normalmente en el taller de fundición, tiene la siguiente composición aproximada (% en peso):

Tabla 4 Composición de la fluorita natural

PARTE	CaF_2	SiO_2	$CaCO_3$	MgO	Fe_2O_3	S	K_2O	Pb	P
Fluorita	≥90	7,5-8	≤0,5	~0,05	~0,2	~0,03	~0,01	≤0,01	≤0,01

En principio, el lodo de hidróxido calcinado es una fluorita sintética producida químicamente, aunque teniendo un contenido mantenido de óxidos metálicos y un pequeño excedente de óxido de calcio. En lo sucesivo, el producto se denomina hidrofundente. Los experimentos posteriores pretendían investigar las propiedades del hidrofundente como agente fundente. Un segundo propósito era investigar si a los óxidos metálicos se les permitiría reducirse en la hornada de acero.

Se produjeron nueve hornadas de 6 toneladas cada una y que son de acero inoxidable del tipo ASTM 304 en un

horno de arco, para los experimentos piloto. Las hornadas respectivas se evacúa en una cuchara de colada calentada, y se transportaron a un convertidor AOD de 6 toneladas para descarburación. La cantidad de escoria adjunta procedente del horno de arco, se minimizó. Antes de los experimentos, al convertidor AOD en cuestión se le proporcionó un nuevo revestimiento interno, para ser capaces de este modo de decidir si el hidrofundente tenía influencia sobre el mismo.

Las nueve hornadas constituían materiales de prueba para una campaña experimental que se ejecutó en serie en el convertidor AOD. Los experimentos se llevaron a cabo con proporciones de mezclado variables de fluorita natural e hidrofundente. En cinco experimentos se usó hidrofundente de las partes no. 4 y 5, dado que este hidrofundente tenía un contenido de azufre, pero dos experimentos con hidrofundente de la parte no. 3 también se incluyeron en la campaña experimental. Se realizaron dos hornadas de referencia con únicamente fluorita natural. Para reducir los óxidos metálicos, principalmente Cr_2O pero también Fe_2O_3, y NiO, se descubrió que una adición extra de FeSi era necesaria. La cantidad de FeSi requerida para la reducción de metales es proporcional a los óxidos metálicos en el hidrofundente. Además, una adición extra de CaO se requiere para mantener la basicidad de la escoria, que debe ser de aproximadamente 1,5-2,0. Estos aditivos extra dan como resultado que la cantidad de escoria se incrementa con hasta el 10%.

En el decapado, diferentes tipos de acero dan como resultado diferentes cantidades de hidróxidos metálicos en el lodo. Una ventaja de la invención es que no se está obligado a usar lodo de hidróxido del decapado del mismo o esencialmente el mismo tipo de acero que el que se pretende producir. Por lo tanto, el experto en la materia constatará que la invención es muy fácil de integrar en el proceso de producción de acero existente. Gracias a la invención, también es posible manipular lodo de hidróxido ya descargado, convertirlo en un valioso agente fundente, y recuperar su contenido de metal.

Las proporciones de mezclado de las respectivas hornadas de la campaña de experimentos piloto se dan en la tabla a continuación. Los números entre paréntesis se refieren a la parte en cuestión del hidrofundente:

Tabla 5

	Proporción de mezclado de fluorita natural e hidrofundente	
Nº de hornada	**CaF_2 de fluorita natural**	**CaF_2 de hidrofundente**
1	100	0
2	50	50 (4+5)
3	50	50 (4+5)
4	60	50 (4+5)
5	50	50 (4+5)
6	25	75 (4+5)
7	65	35 (3)
8	100	0
9	50	50 (3)

El proceso AOD puede describirse de acuerdo con lo siguiente:

- Carga de 6 toneladas de acero desde una cuchara de colada
- medición de temperatura directamente después de la carga
- Pruebas de piruleta y coquilla para análisis del contenido de carbono y la composición del acero

DESCARBURACIÓN:

- Adición de cal y dolomita justo después de comenzar el soplado de oxígeno, valor directriz C = 0,40%
- Adición de cal, soplado de oxígeno continuado y también nitrógeno gaseoso, valor directriz C = 0,15%
- Soplado de oxígeno de nitrógeno gaseoso continuado, valor directriz C = 0,07%. Muestreo para contenido de carbono y temperatura.
- Adición opcional de desechos de refrigeración. Muestreo para contenido de carbono y temperatura.

REDUCCIÓN:

- Adición de hidrofundente, cal, FeSi, agentes fundentes (fluorita natural), SiMn, opcionalmente desechos de refrigeración. Soplado de argón gaseoso para agitación.
- Muestreo de acero, escoria y temperatura
- Colada

Además de las etapas del proceso descritas anteriormente, tuvo lugar una medición continua de los flujos de gas hasta el convertidor AOD (O_2, N_2), flujos de gas de escape procedente del convertidor AOD (CO, CO_2, O_2), y peso del material a diferentes tolvas. Para investigar si el uso de hidrofundente genera Cr^{6+} adicional, el contenido de Cr^{s+} se analizó en la reserva de agua de un depurador Venturi en una planta de control de emisión de escape, véase la figura 2. El contenido se analizó después de las respectivas hornadas experimentales. Las flechas indican las hornadas de referencia con adición solamente de fluorita natural. A partir de estas mediciones queda claro que el uso de hidrofundente no da origen a formación de Cr incrementada, en comparación con el uso de fluorita natural, que se observa en la figura 2.

Las muestras de escoria de las 9 hornadas experimentales se analizaron y sus composiciones ser dan en la tabla a continuación.

Tabla 6: composición de muestras de escoria de las 9 hornadas experimentales

	AOD 1	AOD 2	AOD 3	AOD 4	AOD 5	AOD 6	AOD 7	AOD 8	AOD 9
Cr_2CO_3	5,0	3,6	1,1	1,0	0,2	0,2	0,3	0,4	0,1
FeO	0,4	0,6	1,3	0,3	0,2	0,3	0,4	0,6	0,3
MgO	3,7	4,3	7,4	10,6	9,1	8,6	10,3	10,2	10,1
SiO_2	32,7	31,6	32,6	30,4	30,4	29,6	29,6	31,5	30,4
CaO	54,7	57,6	76,2	56,4	62,7	62,9	60,2	57,5	61,8
F	4,6	4,4	4,2	4,5	3,9	5,0	4,1	3,6	3,5
CaF_2	9,5	9,0	8,6	9,2	8,0	10,2	8,4	7,4	7,2
CaO calc	47,9	51,1	50,2	49,8	56,9	55,5	54,2	52,2	56,6
MnO	1,2	0,9	0,4	0,4	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
Al_2O_3	0,7	0,9	1,4	2,4	1,6	1,6	2,7	2,5	1,9
$CaSO_4$	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	2,7	<0,3	2,7
Basicidad	1,5	1,6	1,5	1,6	1,8	1,9	1,8	1,7	1,9

Queda claro a partir de la tabla que se requirieron unas pocas hornadas experimentales introductorias para descubrir las condiciones óptimas para la reducción del óxido de cromo. Durante estas hornadas experimentales introductorias, se descubrió la cantidad requerida de FeSi extra. Las hornadas experimentales no. 7 y 9 se produjeron con hidrofundente que contenía sulfúrico y, en estos casos, podía observarse un pequeño incremento del contenido de azufre en la escoria. Un análisis del contenido de azufre del acero indica que el azufre no se reintroduce en la hornada y, por lo tanto, se puede suponer que una pequeña parte del azufre termina en la escoria y la parte principal sale con los gases de escape como SO_2.

La experiencia de los experimentos piloto llevados a cabo muestra sorprendentemente que el hidrofundente también es adecuado para uso como agente fundente en relación con la producción de acero al carbono. En relación con la producción de acero al carbono, el uso de fluorita se ha, tal como en bien conocido, terminado principalmente. En su lugar, se usa cal y óxido de hierro. El solicitante señalaría, igualmente, la opción de usar hidrofundente en estas aplicaciones. En dicho proceso, no es necesario reducir los óxidos metálicos en la escoria, porque la adición extra de FeSi y CaO puede omitirse. El propósito de CaF en el hidrofundente es, también en este caso, hacer a la escoria fluida.

Como conclusión, los experimentos piloto han demostrado que:

- El lodo de hidróxido puede calcinarse a un producto mecánicamente estable, adecuado para uso como agente fundente en un convertidor AOD. No se ha observado formación de limaduras.
- El producto, llamado hidrofundente, puede producirse mediante un método sencillo y económico
- El uso de hidrofundente no ha mostrado ningún efecto negativo sobre el proceso de reducción en el convertidor AOD
- -La formación de escoria con ayuda de hidrofundente es equivalente a la ayudada por fluorita natural, y la escoria tiene una buena reactividad
- La escoria de reducción en el convertidor AOD tenía esencialmente las mismas propiedades independientemente de si se usó hidrofundente o fluorita natural, entre otras cosas una baja viscosidad y el mismo color.
- Los óxidos metálicos extra en el hidrofundente pueden reintroducirse eficazmente en la hornada mediante adición de FeSi.
- No podía observarse captación de S y C en la hornada en el uso de hidrofundente.

EXPERIMENTOS A ESCALA COMPLETA

Se han realizado tres series de experimentos a escala completa:

1. Campaña de prueba inicial. Hidrofundente de bajo contenido de azufre, cribado añadido al convertidor AOD en posición inclinada

2. 2ª campaña de prueba. Hidrofundente de alto contenido de azufre, cribado añadido al convertidor AOD en posición vertical

3. 3ª campaña de prueba. Hidrofundente de alto contenido de azufre, no cribado añadido al convertidor AOD en posición vertical

CAMPAÑA DE PRUEBA INICIAL

Para experimentos a escala completa, se produjeron cuatro hornadas en un horno de arco, cada una de aproximadamente 90 toneladas en una secuencia de un grado de calidad de acero llamado ASTM 304L, es decir de tipo ASTM 304 con bajo contenido de carbono. Por "secuencia" se entiende una producción de varias hornadas con el mismo código de acero, una detrás de otra. La primera hornada de la secuencia es una hornada experimental, y el resto son hornadas de referencia. Muestras rutinarias de la composición inicial del acero se tomaron del horno de arco en la cuchara de transferencia, antes de que el acero desescoriado se descargara en un convertidor AOD y la decarburación comenzara. Después de la decarburación con oxígeno y argón en el convertidor AOD, la reducción comenzó.

Hidrofundente correspondiente a aproximadamente el 40 % del CaF_2 requerido se añadió desde una caja que habitualmente se usa para desechos de refrigeración. El hidrofundente tenía un tamaño de partícula de al menos 12 mm, sin fino alguno, y estaba bien sinterizado y era mecánicamente estable. La adición se realizó como una primera etapa en la reducción, y con el convertidor AOD en posición inclinada. Seguidamente, el convertidor se alzó a la posición de funcionamiento, y el resto de la mezcla de reducción se añadió desde las tolvas de elementos de aleación por encima del convertidor. La composición del hidrofundente usado se muestra en la tabla a continuación.

Tabla 7. Composición del hidrofundente (% en peso) usado en la campaña inicial

CaF_2	51
Fe_2O_3	27
Cr_2O_3	5
NiO	4
$CaSO_4$	0,3
SiO_2	2
S	0,06
C	0,01

Para formar una escoria de reducción, se realizaron las siguientes adiciones al convertidor AOD durante la etapa de reducción:

Tabla 8. Aditivos para la etapa de reducción (kg)

Nº de hornada	**Hornada de prueba**	**Referencia 1**	**Referencia 2**	**Referencia 3**
FeSi (Si, 75%)	1302	1063	1653	1331
FeSiMn	1687	1702	1699	1412
Cal quemada (CaO)	1535	1375	2814	1752
Fluorita (CaF_2, 90%)	750	983	1333	1140
Hidrofundente (CaF_2, 51%)	780	-	-	-

Las siguientes cantidades de acero (toneladas) se han cargado en y se han descargado del convertidor:

Tabla 9. Cantidades de acero en el convertidor AOD (toneladas)

	Hornada de prueba	**Referencia 1**	**Referencia 2**	**Referencia 3**
Peso inicial	92,0	87	83	86,1
Peso final	101,5	99,7	100,2	94,6

RESULTADOS DE LA PRODUCCIÓN DE LAS CUATRO HORNADAS DE SECUENCIA

La producción de las cuatro hornadas de secuencia siguió un curso normal. Se tomaron muestras de producción normal y muestras de escoria extra de la etapa de reducción. Se tomaron muestras correspondientes de las tres hornadas de referencia. Los análisis de las muestras de acero después de la reducción se muestran en la tabla 10. Las muestras de escoria de la reducción se muestran en la tabla 11.

Tabla 10. Muestras de acero ASTM 304L procedentes del convertidor AOD después la reducción

Elemento	Hornada de prueba	Referencia 1	Referencia 2	Referencia 3
C	0,015	0,013	0,016	0,017
Si	0,30	0,19	0,22	0,12
Mn	1,65	1,61	1,46	1,53
P	0,023	0,023	0,024	0,021
S	0,010	0,009	0,013	0,011
Cr	18,18	18,00	17,72	17,91
Ni	8,17	8,05	8,13	8,09
Mo	0,34	0,31	0,32	0,41
Cu	0,25	0,22	0,22	0,20
N	0,092	0,077	0,079	0,077

Tabla 11: Muestras de escoria después de la reducción (% en peso)

Elemento	Hornada de prueba	Referencia 1	Referencia 2	Referencia 3
SiO_2	35,4	35,6	37,2	36,7
MnO	1,2	1,2	2,4	1,4
P_2O_5	0,0	0,0	0,0	0,0
S	0,04	0,03	0,01	0,05
Cr_2O_3	1,0	1,1	2,1	1,3
NiO	0,05	0,04	0,04	0,04
TiO_2	0,30	0,26	0,36	0,33
Al_2O_3	1,6	1,0	0,8	1,4
V_2O_5	0,01	0,01	0,02	0,02
MgO	5,2	6,1	5,3	5,6
CaO	55,7	55,8	52,7	54,9
CaO, Calc.	49,9	50,8	47,5	49,0
FeO	0,3	0,2	0,3	0,3
CaF_2	8,1	6,9	7,1	7,4
Basicidad	1,4	1,4	1,3	1,4

La adición de hidrofundente en la campaña inicial funcionaba de acuerdo con las expectativas, y las observaciones pueden resumirse de la siguiente manera:

- No se produjo formación de limaduras o reacción fuerte en la adición del hidrofundente
- El aspecto de la escoria era similar, y era bien fluida para las cuatro hornadas
- El contenido de Cr_2O_3 en la escoria de reducción era igual en todas las hornadas
- No se observó ningún cambio de propiedades para la escoria del horno de cuchara antes de la colada en la artesa de colada en la planta de colada continua para la colada de prueba en comparación con las hornadas de referencia.

RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DEL MATERIAL FINAL

La colada de prueba y las hornadas de referencia se han comparado con respecto a la calidad de los materiales. 12 bandas de acero se fabricaron a partir del material, y las calidades de éstas se investigaron de acuerdo con lo siguiente:

- Investigación de la soldabilidad de las bandas
- Investigación de inclusiones de escoria en las bandas
- Establecimiento de valores de resistencia
- Inspección manual de la calidad de la superficie con respecto a defectos superficiales

COMPARACIÓN DE SOLDABILIDAD

Se han realizado pruebas de soldabilidad comparativas por soldadores certificados de acuerdo con un método llamado MMA/SMAW, usando un tipo de electrodo llamado 308L/MVR CA/CC. No podía observarse ninguna diferencia visual con respecto a soldabilidad, tal como flujo y liberación de escoria, cuando se compararon hornadas de prueba y de referencia.

COMPARACIÓN DE LAS INCLUSIONES DE ESCORIA EN LOS MATERIALES

Todas juntas, se han evaluado 6 muestran con respecto a la aparición de inclusiones de escoria. Se tomaron 3 muestras de la colada de prueba y se tomó 1 muestra de cada una de las hornadas de referencia. Las muestras han sido analizadas en un microscopio de metales controlado por PC en el *Avesta Research Centre* (ARC) y de acuerdo con el reglamento SS 111116, es decir el método que el ARC usa para el control rutinario de las inclusiones de escoria en materiales inoxidables. Las 6 muestras muestran baja aparición de inclusiones de escoria.

ANÁLISIS DE LA RESISTENCIA E INSPECCIÓN MANUAL DE LA CALIDAD SUPERFICIAL

Las pruebas de resistencia fueron aprobadas para las 12 bandas. La inspección de la superficie no reveló desviaciones en comparación con otras bandas producidas durante el mismo periodo en el laminador de bandas en cuestión.

2ª CAMPAÑA DE PRUEBA

Se produjeron veintidós hornadas en tres secuencias de los grados de calidad de acero llamados ASTM 304L y ASTM 316L. Se incluyeron siete hornadas de referencia en la secuencia. Un total de 19 toneladas de hidrofundente se añadieron a las hornadas en diversas cantidades. Del 50-100% de la demanda total de agente fundente en cada hornada respectivamente se proporcionó mediante adición de hidrofundente que puede verse en la tabla 13 a continuación. Se produjeron tres hornadas de referencia con fluorita natural como único agente fundente. El hidrofundente se añadió de manera convencional al convertidor AOD en posición vertical desde una tolva por encima del convertidor.

El hidrofundente usado se produjo en un horno eléctrico estacionario donde el lodo de hidróxido se secó y se calcinó/se sinterizó a una temperatura final de 1050°C. El hidrofundente se cribó a un tamaño de partícula por encima de 4 mm. El lodo de hidróxido usado se originaba de cuatro plantas de neutralización diferentes que se mezclaron. De esta manera el hidrofundente producido obtenía variaciones realistas en esta composición dependiendo de esa mezcla particular. La composición del hidrofundente variaba dentro de los intervalos mostrados en la tabla 12 a continuación.

Tabla 12. Variaciones de la composición del hidrofundente usado (% en peso) en la campaña de prueba

CaF_2	40-60
Fe_2O_3	22-30
Cr_2O_3	5-8
NiO	3-5
CaO	2-20
SiO_2	1,5-2
$CaSO_4$	0,5-14
C	0,01-0,02

Tabla 13: Aditivos (kg) a las hornadas en la campaña de prueba

Grado de calidad del acero	Nº de hornada	CaF_2 kg	CaO kg	75 FeSi	FeSiMn	Hidrofundente
2323	844117	1006	856	1723	0	0
2323	844118	479	854	1610	0	1027
2323	844119	517	1704	2125	0	1040
2323	844120	502	1760	2216	0	1047
2323	844121	516	1552	2200	0	1043
2323	844122	1002	1697	2051	0	0
1358	844123	1021	1118	1175	1402	0
1358	844124	521	1321	1332	1354	1037
1358	844125	523	937	1302	1227	1027
1358	844126	214	1509	1381	1321	1530
1358	844127	208	1405	1218	1243	1520
1358	844128	0	2500	1556	1122	2017
1358	844129	0	946	1071	1335	1832
1358	844130	986	1252	1297	1252	0
2323	844167	258	1859	2324	0	1515
2323	844168	262	1168	2027	0	1448
2323	844169	981	1083	1786	0	0
1358	844172	1219	2766	1467	1054	0
1358	844173	631	2032	1469	1362	820
1358	844174	535	2105	1100	1478	1200
1358	844175	547	1300	901	1736	994
1358	844176	965	766	826	1887	0

RESULTADOS DE LA PRODUCCIÓN DE LAS DIECINUEVE HORNADAS DE SECUENCIA

La producción de las diecinueve hornadas de secuencia seguía un curso normal. Se tomaron muestras de producción normal y muestras de escoria extra de la etapa de reducción. Se tomaron muestras correspondientes de las siete hornadas de referencia. Los análisis de las muestras de acero después de la reducción se muestran en la tabla 14, 16 y 18 y las muestras de escoria de la reducción se muestran en la tabla 15, 17 y 19.

Tabla 14. Muestras de acero (ASTM 316L) procedentes del convertidor AOD después de la reducción

Elemento	**Hornada**								
	844117 REF 4	844118 Prueba 2	844119 Prueba 3	844120 Prueba 4	844121 Prueba 5	844122 REF 5	844167 Prueba 6	844168 Prueba 7	844169 REF 6
C	0,019	0,015	0,014	0,016	0,012	0,013	0,01	0,012	0,012
Si	0,40	0,47	0,55	0,43	0,35	0,39	0,42	0,43	0,46
Mn	0,91	0,84	0,85	0,84	0,97	0,93	1,03	0,99	0,89
P	0,026	0,023	0,024	0,024	0,027	0,026	0,026	0,026	0,026
S	0,007	0,006	0,008	0,009	0,012	0,008	0,005*)	0,007*)	0,004
Cr	16,92	16,72	16,66	16,64	16,68	16,70	16,73	16,84	16,92
Ni	10,15	10,16	10,19	10,16	10,36	10,16	10,09	10,12	10,06
Mo	1,94	2,00	2,04	2,00	2,10	2,03	2,18	2,00	1,96
Cu	0,45	0,33	0,33	0,34	0,42	0,44	0,34	0,37	0,35
N	0,053	0,039	0,052	0,058	0,053	0,053	0,040	0,055	0,053
*) =75% de la demanda total de agente fundente añadido como hidrofundente con 4-6% $CaSO_4$ no afecta al contenido de azufre en el acero									

El hidrofundente se añadió en relación con la etapa de reducción. Para evaluar la eficacia del agente fundente, las cantidades de Cr_2O_3 que quedan en la escoria se midieron. Una reducción que funciona bien produce una escoria donde la cantidad de Cr_2O_3 que queda en la escoria es como máximo el 1,0%.

Tabla 15. Muestras de escoria después de la reducción ASTM 316L (% en peso)

Elemento	**Hornada**								
	844117 REF 4	844118 Prueba 2	844119 Prueba 3	844120 Prueba 4	844121 Prueba 5	844122 REF 5	844167 Prueba 6	844168 Prueba 7	844169 REF 6
S	0,20	0,15	0,13	0,11	0,13	0,16	0,13	0,14	0,12
F	4,4	3,6	4,5	3,8	4,1	4,2	4,3	3,9	5,1
MnO	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,4	0,2
P2O5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cr2O3	0,7	0,5	0,7	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,3
NiO	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05
TiO2	0,33	0,22	0,17	0,19	0,18	0,27	0,19	0,28	0,25
V2O5	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01
Al2O3	1,7	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3	1,0	1,1	1,1
CaF2	9,1	7,3	9,1	7,7	8,4	8,5	8,7	8,0	10,5
CaO	59,5	58,1	59,0	58,5	57,6	58,7	59,0	57,4	59,2
CaO	ber 53,2	52,8	52,4	53,0	51,6	52,6	52,7	51,6	51,7
FeO	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,7	0,3
MgO	5,8	6,4	5,3	5,1	5,6	5,6	7,6	6,4	6,6
Basicidad	1,6	1,5	1,6	1,5	1,6	1,6	1,6	1,5	1,6

Tabla 16. Muestras de acero (ASTM 304L) procedentes del convertidor AOD después de la reducción

Elemento	**Hornada**							
	844123 REF 7	844124 Prueba 8	844125 Prueba 9	844126 Prueba 10	844127 Prueba 11	844128 Prueba 12	844129 Prueba 13	844130 REF 8
C	0,020	0,015	0,015	0,015	0,013	0,020	0,010	0,015
Si	0,36	0,19	0,26	0,28	0,26	0,27	0,21	0,20
Mn	1,62	1,62	1,66	1,68	1,68	1,57	1,65	1,67
P	0,023	0,027	0,029	0,029	0,029	0,028	0,029	0,026
S	0,006	0,006	0,011	0,007	0,006	0,015*)	0,011*)	0,010
Cr	17,88	17,85	17,95	18,08	17,97	17,77	17,86	18,00
Ni	8,17	8,08	8,09	8,09	8,05	8,09	8,03	8,05
Mo	0,36	0,36	0,38	0,37	0,42	0,37	0,36	0,36
Cu	0,18	0,20	0,33	0,30	0,30	0,30	0,31	0,29
N	0,079	0,073	0,085	0,079	0,074	0,068	0,083	0,081
*) 100% de la demanda total de agente fundente añadido hidrofundente con 4-6% de $CaSO_4$ tiene un efecto marginal sobre el contenido de azufre en el acero								

Tabla 17. Muestras de escoria después de la reducción ASTM 304L (% en peso)

Elemento	Hornada							
	844123 REF 4	844124 Prueba 2	844125 Prueba 3	844126 Prueba 4	844.127 Prueba 5	844128 REF 5	844129 Prueba 6	844130 Prueba 7
S	0,070	0,10	0,27	0,28	0,23	0,04	0,17	0,13
F	4,4	4,3	4,9	5,5	5,3	4,1	4,1	3,4
SiO2	33,2	33,2	32,5	31,9	31,6	34,3	32,3	34,3
MnO	0,4	0,5	0,5	0,3	0,3	1,1	0,6	0,6
P2O5	0	0	0	0	0	0	0	0
Cr2O3	0,4	0,4	0,3	0,2	0,2	1,0	0,4	0,5
NiO	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
TiO2	0,37	0,24	0,23	0,25	0,27	0,30	0,26	0,30
V2O5	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
Al2O3	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0	1,1	0,9	1,1
CaF2	9,0	8,7	10,0	11,3	10,9	8,4	8,3	6,9
CaO	58,2	57,7	57,5	58,8	58,8	54,8	58,4	57,2
CaO calc	51,7	51,4	50,3	50,7	51,0	48,8	52,4	52,2
FeO	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,4	0,2	0,1
MgO	6,7	7,3	7,7	7,6	8,3	6,4	7,9	6,5
Basicidad	1,6	1,5	1,5	1,6	1,6	1,4	1,6	1,5

Tabla 18. Muestras de acero ASTM 304L procedentes del convertidor AOD después de la reducción

Elemento	Hornada				
	8441272 REF 9	844173 Prueba 14	844174 Prueba 15	844175 Prueba 16	844176 REF 10
C	0,012	0,013	0,014	0,016	0,014
Si	0,17	0,18	0,19	0,15	0,27
Mn	1,57	1,59	1,64	1,66	1,65
P	0,025	0,028	0,025	0,023	0,023
S	0,008	0,015*)	0,020*)	0,015*)	0,011
Cr	17,83	17,97	17,95	18,11	18,04
Ni	8,14	8,00	8,10	8,15	8,12
Mo	0,58	0,32	0,37	0,34	0,37
Cu	0,32	0,29	0,34	0,32	0,32
N	0,069	0,070	0,070	0,085	0,069
*) 45-56% de la demanda total de agente fundente añadido como hidrofundente con el 12-14% de $CaSO_4$ tenía un efecto marginal sobre el contenido de azufre en el acero					

Tabla 19. Muestras de escoria después de la reducción ASTM 304L (% en peso)

Elemento	Hornada				
	8441272 REF 9	844173 Prueba 14	844174 Prueba 15	844175 Prueba 16	844176 REF 10
S	0,070	0,10	0,27	0,28	0,23
F	4,4	4,3	4,9	5,5	5,3
SiO2	33,2	33,2	32,5	31,9	31,6
MnO	0,4	0,5	0,5	0,3	0,3
P2O5	0	0	0	0	0
Cr2O3	0,4	0,4	0,3	0,2	0,2
NiO	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
TiO2	0,37	0,24	0,23	0,25	0,27
V2O5	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Al2O3	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0
CaF2	9,0	8,7	10,0	11,3	10,9
CaO	58,2	57,7	57,5	58,8	58,8
CaO calc	51,7	51,4	50,3	50,7	51,0
FeO	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
MgO	6,7	7,3	7,7	7,6	8,3
Basicidad	1,6	1,5	1,5	1,6	1,6

Dados los experimentos realizados hasta ahora, parece que el azufre en el hidrofundente no afecta significativamente al proceso de producción de acero. La parte principal del azufre sale junto con el gas efluente del convertidor AOD como SO_2.

La adición de hidrofundente en la 2ª campaña de prueba funcionaba de acuerdo con las expectativas, y las observaciones pueden resumirse de la siguiente manera:

- El hidrofundente podía transportarse a las tolvas sin ninguna influencia negativa sobre las propiedades mecánicas.
- La adición de hidrofundente procedente de las tolvas funcionaba sin problemas
- No tuvo lugar formación de limaduras en la adición del hidrofundente
- El aspecto de la escoria era similar, y era bien fluida para todas las hornadas
- Las variaciones en el contenido de CaF_2 no afectaban a las propiedades de la escoria
- El contenido de Cr_2O en la escoria de reducción era igualmente bajo en todas las hornadas
- La basicidad de la escoria era la misma (1,4-1,6) para todas las hornadas
- La fluorita natural podía sustituirse completamente por hidrofundente sin ningún efecto negativo
- El hidrofundente con el 14% de $CaSO_4$ no afectaba al contenido de azufre en el acero
- El hidrofundente dio una escoria algo más fluida que la fluorita natural
- No se observó ningún cambio de propiedades para la escoria de horno de cuchara antes de la colada en la artesa de colada en la planta de colada continua

3ª CAMPAÑA DE PRUEBA

Hidrofundente de alto contenido de azufre, no cribado añadido al convertidor AOD en posición vertical. Se produjeron nueve hornadas en una secuencia de los grados de calidad de acero llamados ASTM 304L. Se incluyeron tres hornadas de referencia con fluorita natural como único agente fundente. Un total de 7 toneladas de hidrofundente de alto contenido de azufre, no cribado se añadió en las seis hornadas de prueba en cantidades del 50-75% de la demanda total de agente fundente en cada hornada respectivamente. El hidrofundente se añadió de manera convencional al convertidor AOD en posición vertical desde una tolva por encima del convertidor. El hidrofundente contenía aproximadamente el 20% de finos con tamaños de partícula menores de 4 mm. La composición del hidrofundente variaba dentro de los intervalos mostrados en la tabla 20 a continuación.

Tabla 20. Variaciones en la composición del hidrofundente usado (% en peso) en la campaña de prueba

CaF_2	45-60
Fe_2O_3	24-30
Cr_2O_3	5-9
NiO	3-5
CaO	2-24
SiO_2	1,5-2
$CaSO_4$	5-7
C	0,01-0,02

Para formar una escoria de reducción, se realizaron las siguientes adiciones al convertidor AOD durante la etapa de reducción en la campaña:

Tabla 21: Aditivos (kg) a las hornadas en la campaña de prueba

Grado de calidad del acero	Nº de hornada	CaF_2 kg	CaO kg	75 FeSi	FeSiMn	Hidrofundente
1358	451132	1000	800	850	1380	0
1358	451133	274	1492	1304	1518	1069
1358	451134	622	809	863	1387	1045
1358	451135	614	722	1196	1223	1060
1358	451136	1022	815	1029	1261	0
1358	451137	522	1361	1294	1396	1069
1358	451138	363	1557	1379	1520	1547
1358	451139	372	1482	1460	1276	1541
1358	451140	1027	1936	1574	1149	0

Tabla 22. Muestras de acero (ASTM 304L) procedentes del convertidor AOD después de la reducción

Elemento	Hornada								
	451132 REF 11	851133 Prueba 17	851134 Prueba 18	851135 Prueba 19	851136 REF 12	851137 Prueba 20	851138 Prueba 21	851139 Prueba 22	851140 REF 13
C	0,012	0,013	0,014	0,016	0,014	0,018	0,018	0,017	0,016
Si	0,17	0,18	0,19	0,15	0,27	0,39	0,14	0,16	0,25
Mn	1,57	1,59	1,64	1,66	1,65	1,61	1,57	1,61	1,53
P	0,025	0,028	0,025	0,023	0,023	0,028	0,026	0,027	0,026
S	0,008	0,015*)	0,020*)	0,015*)	0,011	0,008	0,012*)	0,005	0,004
Cr	17,83	17,97	17,95	18,81	18,04	18,07	18,29	18,03	17,92
Ni	8,14	8,00	8,10	8,15	8,12	8,16	8,24	8,13	8,01
Mo	0,58	0,32	0,37	0,34	0,37	0,36	0,36	0,37	0,31
Cu	0,32	0,29	0,34	0,32	0,32	0,32	0,36	0,43	0,31
N	0,069	0,070	0,070	0,085	0,069	0,077	0,084	0,079	0,079
*) 70% de la demanda total de agente fundente añadido como hidrofundente con el 5-7% de $CaSO_4$ causa un pequeño incremento en el contenido de azufre en el acero									

Tabla 23. Muestras de escoria después de la reducción ASTM 304L (% en peso)

Elemento	Hornada								
	451132 REF 11	851133 Prueba 17	851134 Prueba 18	851135 Prueba 19	851136 REF 12	851137 Prueba 20	851138 Prueba 21	851139 Prueba 22	851140 REF 13
S	0,13	0,09	0,17	0,08	0,16	0,12	0,12	0,15	0,09
F	5,5	3,0	5,5	4,5	5,4	4,2	4,2	4,1	4,4
SiO2	30,0	34,3	31,1	33,2	30,9	33,7	34,3	33,2	33,2
MnO	0,5	1,4	0,8	1,3	0,3	1,1	1,4	1,0	0,5
P2O5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cr2O3	0,6	0,8	0,6	0,9	0,6	0,8	0,7	0,6	0,7
NiO	0,05	0,07	0,11	0,06	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05
TiO2	0,25	0,37	0,25	0,27	0,23	0,21	0,19	0,24	0,15
V2O5	0,01	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02
Al2O3	1,1	1,4	1,1	1,2	1,2	1,2	1,1	1,1	1,2
CaF2	11,3	6,2	11,3	9,1	11,1	8,7	8,6	8,4	9,1
CaO	59,5	55,7	56,8	54,6	61,1	57,2	56,2	56,0	58,8
CaO calc	51,4	48,7	58,7	48,1	53,1	50,9	50,0	49,9	52,3
FeO	0,4	0,7	1,3	0,6	0,1	0,4	0,4	0,6	0,3
MgO	9,2	7,1	7,5	7,8	7,6	6,7	6,5	7,1	6,9
Basicidad	1,7	1,5	1,6	1,5	1,7	1,5	1,5	1,5	1,6

Los experimentos mostraron que finos con tamaños de partícula de cómo máximo 1-2 mm o menos tienen tendencia a ser atrapados por el gas de mezclado que está siendo soplado a través de la hornada y estos finos son transportados y depositados en la planta de limpieza de gases, lo que no se desea. Adecuadamente, el hidrofundente es cribado de modo que se obtiene un producto de hidrofundente con tamaños de partícula de al menos 2 mm. La fracción de finos puede formarse en briquetas con lo que puede usarse en el convertidor también.

RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DEL MATERIAL PRODUCIDO DURANTE LA 2ª Y 3ª CAMPAÑA

Las hornadas de prueba y las hornadas de referencia han sido comparadas todas con respecto a soldabilidad, calidad superficial, inclusiones de escoria y resistencia de acuerdo con el mismo procedimiento que en los experimentos a escala completa iniciales. No se ha observado un solo defecto.

REALIZACIONES ALTERNATIVAS

En una realización preferida de la invención, un horno estacionario calentado eléctricamente (de campana) se usa para la calcinación de lodo de hidróxido. Los experimentos realizados han demostrado que esto da como resultado un producto que tiene muy buenas propiedades en términos de estabilidad mecánica, grado de sinterización y tamaño de pieza/partícula. Sin embargo, la invención no está limitada a esto, sino que, de acuerdo con experimentos emprendidos, un convertidor Kaldo también puede usarse para la calcinación. El experto en la materia constatará que otros tipos de equipos pueden usarse también, por ejemplo un horno de campana, un horno de tipo estacionario o por lotes eléctrico o calentado por gas de petróleo licuado o gasóleo tal como un horno de túnel o un horno de emparrillado elevador, un convertidor CLU, OBM o LD, que permite la producción de un producto que tiene las propiedades deseadas.

En los experimentos piloto, el hidrofundente tenía un tamaño de pieza/partícula de entre 12-40 mm. Estos experimentos se llevaron a cabo sin ninguna tendencia a la formación de limaduras del hidrofundente en la manipulación después de la calcinación y en el reciclado al convertidor AOD. En los experimentos piloto, el

hidrofundente se añadió mediante una tolva de material por encima del convertidor AOD que estaba en una posición vertical. También es posible añadir el hidrofundente después de la carga del acero, mientras el convertidor aún está en posición inclinada. En los experimentos a escala completa, se ha usado hidrofundente de diferentes tamaños de partícula. Los experimentos han demostrado que un producto de hidrofundente de acuerdo con la invención puede añadirse al convertidor AOD de manera convencional, es decir añadirse desde las tolvas de material por encima del convertidor AOD cuando el convertidor está en posición vertical. Adecuadamente, el hidrofundente se criba de modo que se obtiene un producto de hidrofundente con tamaños de partícula de al menos 2 mm. La fracción de finos puede formarse en briquetas, con lo que pueden usarse en el convertidor también.

El concepto de la invención también comprende el uso del producto de hidrofundente en otras aplicaciones en las que se usa fluorita natural, por ejemplo en la purificación de escoria que se realiza directamente antes de la colada continua en un horno de cuchara. En dicha aplicación, es concebible permitir que el hidrofundente tenga un tamaño de partícula menor de 10 mm, adecuadamente menor de 5 mm, preferentemente 2-4 mm, y añadirlo mediante un atomizador, al horno de cuchara.

También se ha constatado que un hidrofundente calcinado que corre el riesgo de que limaduras penetren o no en la escoria tal como se desea, puede envasarse en partes individuales para permitir la manipulación y la adición sin dichos inconvenientes.

En los experimentos, la adición del lodo de hidróxido calcinado ha tenido lugar en relación con una etapa de reducción en un convertidor AOD. El experto en la materia constatará, sin embargo, que la invención no está limitada a ello, sino que el lodo de hidróxido calcinado puede usarse como agente fundente en relación con una decarburación y/o etapa de reducción en algún otro equipo, tal como un convertidor CLU.

Se constata, además, que el contenido de CaF_2 en el hidrofundente puede modificarse, dado que el producto puede usarse como un suplemento a fluorita natural. En una realización preferida, el contenido de CaF_2 en el hidrofundente es el 40-65% en peso, pero con los agentes de decapado contaminado con metales que aparecen en diversas plantas de decapado como punto de partida, es probable que el contenido de CaF_2 varíe entre el 20 y el 80% en peso.

De acuerdo con una realización preferida, se usa un lodo de hidróxido que tiene un bajo contenido natural de azufre, en forma de sulfato cálcico. El contenido de azufre de un lodo de hidróxido que tiene un bajo contenido natural de azufre es menor del 0,1%. La invención no está, sin embargo, limitada al uso de lodo de hidróxido que contiene esencialmente poco azufre. El lodo de hidróxido que contiene cantidades de azufre, adecuadamente menos del 15%, por ejemplo en forma de sulfatos cálcicos, también puede usarse, tal como se demostró en las pruebas a escala completa. Dichos contenidos aparecen en lodo de hidróxido de producción en una línea de recocido y decapado que contiene tanto una sección de decapado de neólito como una sección de ácido mixto y en lodo de hidróxido que existe en vertederos actuales. Dados los experimentos realizados hasta ahora, parece que el azufre no afecta significativamente al proceso de producción de acero, pero que un contenido más elevado >15% de sulfatos cálcicos parece dar como resultado un contenido algo incrementado de azufre en el acero y la escoria. La parte principal del azufre sale junto con los gases efluentes, como SO_2.

La parte fundamental del lodo de hidróxido producido en una planta de neutralización del solicitante se origina a partir de líquidos de decapado a partir de la planta de retardado de ácido, SAR, a partir de baños de decapado usados, y de agua de lavado neutralizada procedente de los baños de decapado. Una cantidad secundaria, aproximadamente el 5-10%, se origina a partir de un electrolito reducido en cromo procedente de una etapa de decapado de neólito, que es un método de predecapado especialmente diseñado para superficies laminadas en frío antes del decapado con ácido mixto. La etapa de decapado de neólito contiene sulfato sódico ($Na\ SO_4$) como electrolito. En esta planta de neutralización, la filtración de lodo de hidróxido se realiza sin embargo por temporadas, porque es posible obtener un lodo de hidróxido que tiene bajo contenido de azufre. En las otras plantas de neutralización del solicitante, todos los líquidos de decapado se mezclan antes de ser conducidos a la planta de neutralización, lo que da como resultado un mayor contenido de azufre en el lodo de hidróxido producido.

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de un agente fundente que puede usarse en la producción de acero, preferentemente acero inoxidable, **caracterizado porque** un lodo de hidróxido que resulta de la neutralización de un líquido de decapado contaminado con metales procedente de una etapa de decapado para un acero se usa como materia prima para la producción de dicho agente fundente, conteniendo dicho lodo de hidróxido al menos un compuesto que contiene fluoruro, en el que dicho lodo de hidróxido

a) se seca en una cámara de secado antes de

b) ser calcinado, y seguidamente

c) ser sinterizado a un producto mecánicamente estable, mediante calentamiento en un horno estacionario o un horno rotatorio a una temperatura de 1000 a 1200ºC.

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la calcinación comprende las siguientes etapas del proceso:

a) evaporación del agua libre mediante calentamiento a 150-200°C,

b) evaporación del agua enlazada químicamente mediante calentamiento a 600-900°C,

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** la etapa c) significa sinterización a un producto mecánicamente estable mediante calentamiento a 1000 - 1100°C.

4. Un método de producción de un agente fundente que puede usarse en la producción de acero, preferentemente acero inoxidable, **caracterizado porque** un lodo de hidróxido que resulta de la neutralización de un líquido de decapado contaminado con metales procedente de una etapa de decapado para un acero se usa como materia prima para la producción de dicho agente fundente, conteniendo dicho lodo de hidróxido al menos un compuesto que contiene fluoruro, en el que dicho lodo de hidróxido

a) se seca en una cámara de secado antes de

b) ser calcinado, y

c) fundirlo en un convertidor mediante calentamiento a una temperatura de 1200-1300°C.

5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** la calcinación comprende las siguientes etapas del proceso:

a) evaporación del agua libre en el lodo de hidróxido mediante calentamiento a 150-200°C,

b) evaporación del agua enlazada químicamente mediante calentamiento a 600-900°C,

c) fusión del lodo de hidróxido mediante calentamiento a 1200-1300°C,

d) evacuación del lodo de hidróxido fundido del horno,

e) enfriamiento del lodo de hidróxido evacuado durante la solidificación para formar un producto mecánicamente estable,

f) trituración del producto solidificado.

6. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** dicho lodo de hidróxido se toma de un vertedero.

7. Un agente fundente que puede usarse en la producción de acero, preferentemente acero inoxidable que puede

producirse de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, **caracterizado porque** contiene (en % en peso)

20-80%, preferentemente 40-65% de CaF_2

20-30 de Fe_2O_3

4-10 de Cr_2O_3

1-4 de NiO

8-12 de CaO

1-3 de SiO_2

0,1-15 de $CaSO_4$

0,2-0,5 de MnO

0,4-0,6 MgO

máx. 0,02 de C.

8. Uso de una fluorita sintética producida químicamente de acuerdo con la reivindicación 7, como agente fundente, añadiéndola a una escoria que se forma encima de una hornada de acero descarburada.

9. Uso de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** dicho agente fundente se añade a la escoria en una cantidad que corresponde parcial o totalmente a la demanda de CaF_2, preferentemente en una cantidad del 30-70%, y de forma adecuada aproximadamente el 50%, para conseguir un efecto fundente deseado.

10. Uso de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** a la decarburación le sigue una etapa de reducción en la que al menos una parte del contenido de metal en el agente fundente puede reducirse y forzarse a la hornada de acero mediante una adición extra de FeSi.

11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** la etapa de reducción comprende una adición de CaO.

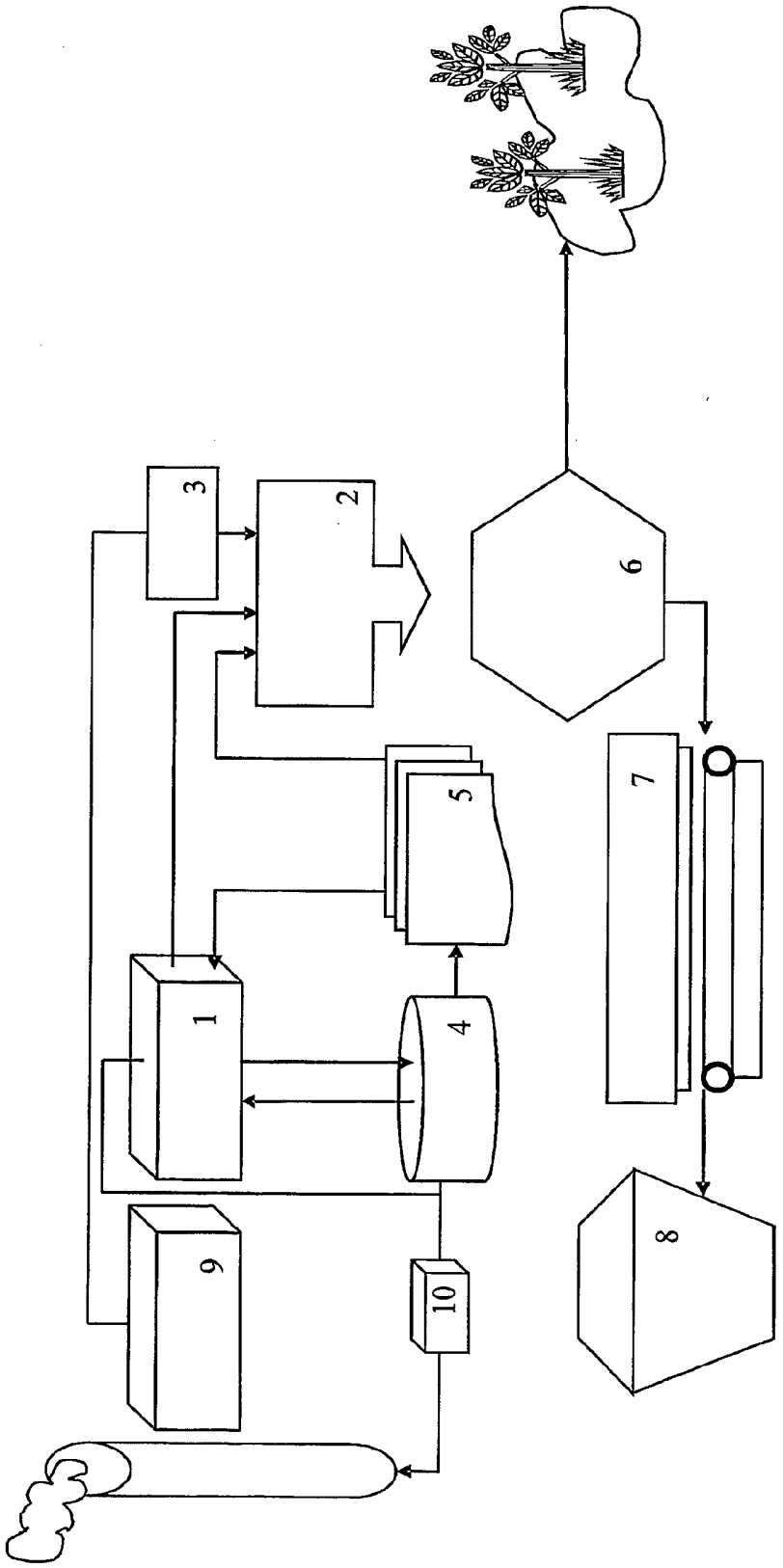
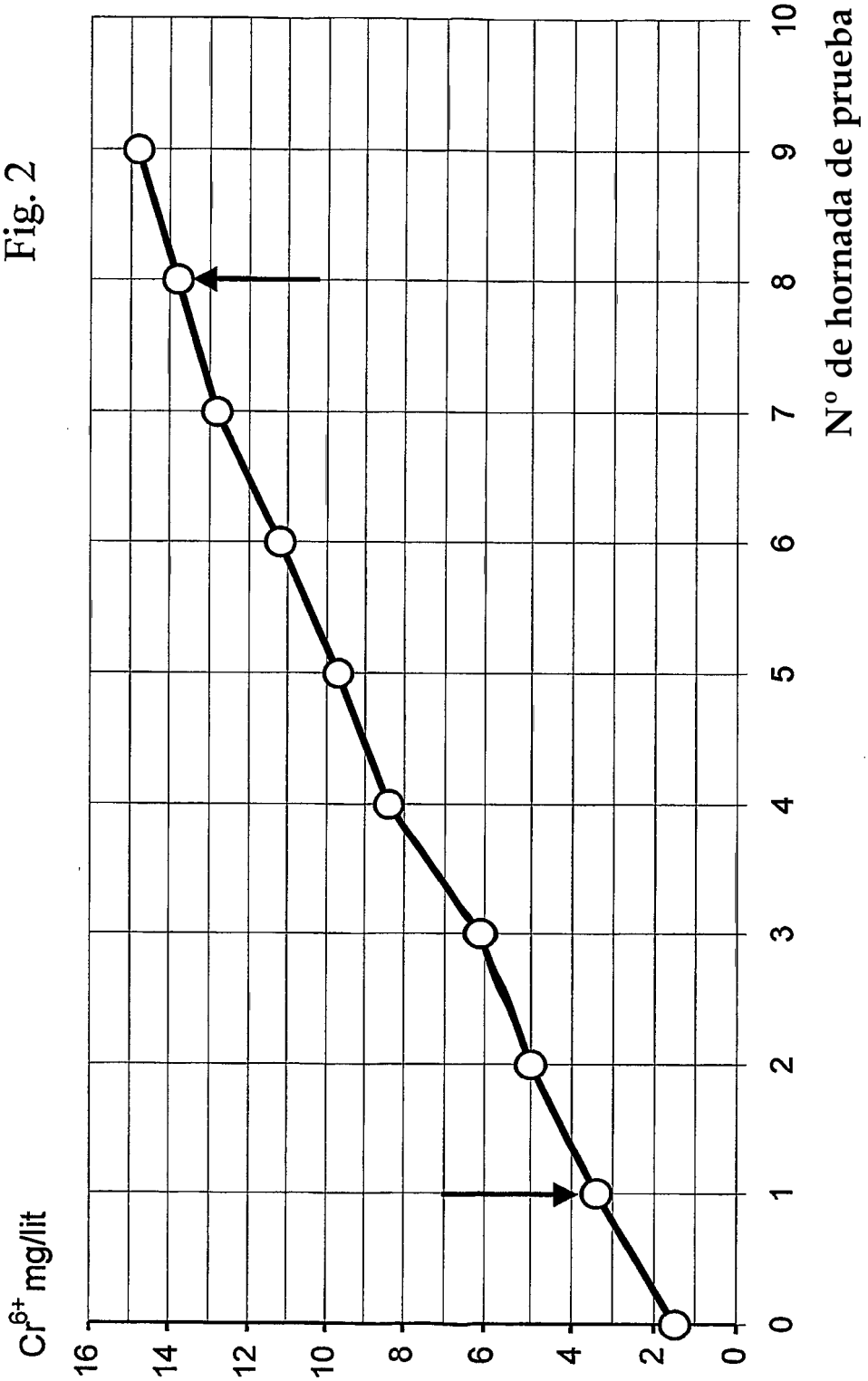


Fig. 1

Fig. 2


Cr6+ mg/lit
16
14
12
10
8
6
4
2
0
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
Nº de hornada de prueba