

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 546**

51 Int. Cl.:

C21C 5/52

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.01.2012** **E 12700253 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015** **EP 2663661**

54 Título: **Método para el tratamiento de un gas de escape que contiene dióxido de carbono de un proceso de electrofusión**

30 Prioridad:

13.01.2011 DE 102011002615

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.12.2015

73 Titular/es:

**PRIMETALS TECHNOLOGIES GERMANY GMBH
(100.0%)
Schuhstrasse 60
91052 Erlangen, DE**

72 Inventor/es:

**BALDAUF, MANFRED y
MATSCHULLAT, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 554 546 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 para el tratamiento de un gas de escape que contiene dióxido de carbono de un proceso de electrofusión

5 La invención se refiere a un método para el tratamiento de un gas de escape que contiene dióxido de carbono de un proceso de electrofusión, según la reivindicación 1.

10 En la operación de un horno de arco eléctrico (EAF = *electric arc furnace*) convencional se desprenden gases de escape calientes con una temperatura de más de 1000°C. Para la eliminación de contaminantes y residuos de componentes que pueden ser quemados se somete primero el gas a una combustión posterior. A continuación se mezclan el gas de escape con aire del ambiente del horno, por consiguiente con un así denominado aire interior, que tiene una muy elevada fracción de polvo. Mediante un separador electrostático de polvo o mediante una instalación de filtros tubulares se elimina la totalidad de polvo del gas de escape. Para ello tiene que enfriarse el gas de escape antes de los filtros a una temperatura inferior a 180°.

15 En un horno de arco de conducto se usa la entalpía del gas de escape de horno para el precalentamiento de chatarra. Por ello se producen elevadas concentraciones de contaminantes (por ejemplo compuestos orgánicos volátiles, dioxinas, furanos o similares), de modo que es necesaria una combustión posterior para descomponer estos contaminantes. A continuación tienen que enfriarse rápidamente los gases de escape (apagarse), para evitar una nueva formación de contaminantes. Después de ello ocurre asimismo, como se describió arriba, una remoción de polvo. Según el estado de la técnica se remueve el calor del gas de escape mediante enfriamiento con agua y/o mezcla con aire interior frío cargado con polvo y sin usarlo nuevamente. La pérdida de calor es disipada y no se usa para otro proceso. Dado el caso en algunas instalaciones se aplica un intercambiador de calor, para recurrir al gas de escape para la generación de vapor. En particular, el dióxido de carbono presente en el gas de escape no es transformado, sino que se disipa al ambiente en la chimenea.

20 La JP 2010 223573 A manifiesta un método para el tratamiento de un gas de escape de la producción de hierro o acero, por ejemplo de horno de arco eléctrico. El gas que contiene dióxido de carbono es reformado en monóxido de carbono e hidrógeno, mediante una reacción endotérmica con un gas que contiene hidrocarburo, por ejemplo metano. El gas que se forma es usado nuevamente como gas de combustión.

25 Además, la US 3 976 472 A manifiesta un método para la producción de metales en un horno eléctrico. El gas de escape que contiene dióxido de carbono es enfriado mediante una reacción por ejemplo, con agua y/o hidrocarburos, con formación de monóxido de carbono e hidrógeno.

30 El objetivo de la invención consiste en recuperar mejor la pérdida de calor que surge en la operación de un horno de arco eléctrico, en comparación con el estado de la técnica y simultáneamente reducir la emisión de CO₂ que surge en el proceso.

35 La solución del objetivo consiste en un método con los rasgos de la reivindicación 1. Según el método de acuerdo con la invención para el tratamiento de un gas de escape que contiene dióxido de carbono del proceso de fusión de chatarra de hierro, se añade al gas de escape un gas que contiene hidrocarburos. Este gas que contiene hidrocarburos reacciona con el dióxido de carbono que está presente en el gas de escape, en una reacción por lo menos parcialmente hasta monóxido de carbono e hidrógeno. Esta mezcla de monóxido de carbono-hidrógeno es empleada preferiblemente sin otra separación junto con el resto de componentes del gas de escape para otro proceso de combustión, en donde es antes guardada temporalmente. Este otro proceso de combustión puede, no tiene que ser necesariamente componente del método, presentarse en el gas de escape tratado.

40 Además, preferiblemente al gas de escape del proceso de electrofusión (por ejemplo en la electrofusión de chatarra) se alimenta aire, sigue un proceso de combustión posterior empleando un gas de combustión, a continuación se alimenta al gas de escape el gas que contiene hidrocarburos, por consiguiente el gas que reforma, y ocurre la reacción para la transformación del gas que reforma en la mezcla de monóxido de carbono-hidrógeno (denominado además reforma en seco). El gas de combustión es almacenado temporalmente en un contenedor de gas provisto para ello. De este modo puede ser empleado para otros diferentes procesos de combustión, entre otros para el proceso de combustión posterior y ser empleados por necesidad planeada. Además ocurre un enfriamiento del gas de escape en un proceso de intercambio de calor, así como la subsiguiente filtración del gas de escape frío.

Mediante el método de acuerdo con la invención se reduce el dióxido de carbono (CO₂) surgido y se alimenta en forma transformada químicamente otra vez al proceso de combustión.

Este método es conveniente entonces en particular, cuando el dióxido de carbono en el gas de escape alcanza una reacción endotérmica con el gas que contiene hidrocarburos y se enfría el gas de escape mediante esta reacción. La mezcla de monóxido de carbono-hidrógeno (en adelante, simplificando mencionada como gas de combustión) exhibe en una modificación preferida un valor de combustión mayor, comparado con el gas introducido que contiene hidrocarburos (denominado en adelante gas que reforma). Esto conduce a la ya mencionada reacción endotérmica ventajosa.

Con ello, mediante la invención se retira una proporción esencial del dióxido de carbono ambientalmente dañino, del gas de escape y puede ser alimentado en forma transformada como gas de combustión a otro proceso de combustión. Con ello, la energía calórica del gas de escape es transformada en energía química del gas de combustión generado.

Se ha expuesto como conveniente, usar metano como gas reformado que contiene hidrocarburos, en particular en forma de gas natural. Para ello se ajusta una reacción fuertemente endotérmica para la recuperación del dióxido de carbono, que conduce a la formación de monóxido de carbono e hidrógeno.

En otra forma ventajosa de configuración de la invención, se emplea el método descrito para el tratamiento del gas de escape de un horno de arco eléctrico.

En una forma de configuración de la invención puede añadirse aún agua al gas de escape, aparte del gas que reforma, preferiblemente en forma de vapor. Mediante la alimentación de agua adicional se modifica la relación de monóxido de carbono a hidrógeno, lo cual es conveniente para diferentes aplicaciones como gas de combustión.

En otra forma de configuración ventajosa, puede vigilarse el gas de escape con un sensor de gas, para la regulación de la alimentación del gas que reforma.

Otras formas preferidas de modificación y otros rasgos de la invención son aclarados en más detalle mediante las siguientes ilustraciones.

Al respecto muestra:

Figura 1 una representación esquemática de un proceso de fusión de chatarra de hierro y su tratamiento de aire extraído con una reforma en seco incorporada,

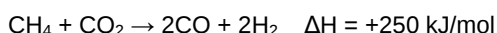
Figura 2 un diagrama de bloques para la representación de proceso de tratamiento de gas de escape en la fusión de chatarra de hierro según el estado de la técnica y

Figura 3 en comparación con la Figura 2, un diagrama de bloques del proceso de tratamiento de gas de escape con una reforma en seco.

A continuación debería ilustrarse en más detalle mediante la Figura 1 el procedimiento de tratamiento del gas de escape, que es aplicado en la fusión de chatarra de hierro. Partiendo de un horno de arco eléctrico 6 se conduce el gas de escape surgido aquí que contiene CO₂ a un canal de gas de escape. Un sensor de gas de escape 14 vigila los componentes químicos individuales del gas de escape, en particular la proporción de CO₂ del gas de escape. No representado aquí, el gas de escape 2 es afín aún para calentar otra chatarra que es alimentada al horno de arco eléctrico 6. Las sustancias venenosas conducidas mediante ello en el gas de escape, como dioxinas, son transformadas químicamente en un proceso de combustión posterior 8 y con ello transformadas en no dañinas. Sigue un proceso de reforma en seco 16, en el cual el gas que reforma 4 es añadido al gas de escape 2, en donde se reduce el dióxido de carbono hasta monóxido de carbono. A este proceso se llegará posteriormente en más detalle. Después del proceso de reforma 16 (también denominado reforma en seco) sigue un proceso de intercambio de calor 10, en el cual el gas de escape 2 es enfriado. El gas de combustión 5 es - por regla general sin separación previa de los otros componentes del gas de escape, conjuntamente con estos - almacenado temporalmente en un contenedor de gas 12 y puede ser añadido nuevamente por ejemplo al proceso de combustión posterior 8, como gas de combustión 5. Así mismo, el gas de combustión 12 puede ser usado para otros procesos térmicos, en particular aquellos procesos que surgen en el ámbito de la producción de acero, como almacenamiento de energía.

En caso de que no se genere ni se almacene gas de combustión, se mezcla el gas de escape 2 junto con aire interior 20 que contiene polvo, en una cámara de mezcla 18 y el polvo del gas de escape 2 es retirado por filtración a continuación en un filtro 22. En diferentes instalaciones de filtros, la temperatura de gas no debería ser superior a 180°C. Un ventilador 26 impulsa el gas de escape 2 a una chimenea 24.

- 5 El contenido de dióxido de carbono del gas de escape 2 después de salir del horno de arco eléctrico 6 exhibe, dependiendo de las condiciones de operación, diferente cantidad de dióxido de carbono. Al respecto, en el sensor 14 se mide el contenido de dióxido de carbono del gas de escape 2 y con ello se controla la adición de gas que reforma 4 al gas de escape 2. El gas que reforma 4, para el cual pueden emplearse por ejemplo gas natural con una elevada proporción de metano, reacciona con el dióxido de carbono del gas de escape 2 por lo menos parcialmente según la siguiente ecuación de reacción (reforma en seco 16).



- 15 Esta reacción es endotérmica, por cada mol se remueven 250 kJ de energía calórica del ambiente, por consiguiente del gas de escape 2. De este modo mediante la reacción se transforma energía calórica, que está almacenada en el gas de combustión formado 5 ($\text{CO} + \text{H}_2$ también denominado gas de síntesis) como energía química. De acuerdo con ello, se transforma energía térmica en energía química, puesto que según la ecuación 1 el gas de combustión 5 que surge exhibe un mayor valor de combustión que el gas que reforma empleado originalmente (metano).

Los valores individuales de combustión de los reactivos y productos son:

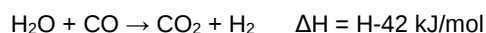
CH_4 : 55,5 MJ/kg = 888 MJ/kmol

CO : 10,1 MJ/kg = 283 MJ/kmol

- 20 H_2 : 143 MJ/kg = 286 MJ/kmol

El valor de combustión de una mezcla de 2 mol de monóxido de carbono y 2 mol de H_2 es superior en 250 kJ/mol a la entalpía de reacción arriba mencionada, comparada con el valor de combustión de un mol de CH_4 (metano). Con ello el aumento del valor de combustión es 28 % del valor de combustión aplicado del metano (255 kJ/mol: 888 kJ/mol).

- 25 Dependiendo del empleo del gas de combustión 5, puede tener sentido desplazar la relación $\text{CO}:\text{H}_2$ en favor del hidrógeno. En este caso se añade agua (preferiblemente en forma de vapor) dado el caso asimismo a la alimentación de gas que reforma 7. Con ello es posible un desplazamiento exotérmico de la reacción de CO , según lo cual



- 30 se modifica la relación de H_2 a CO . Mediante ello se almacena menos calor perdido, puesto que aquí se trata de una reacción exotérmica, pero se alcanza un mayor contenido de H_2 en el gas de combustión 5, lo cual es ventajoso en algunos procesos de combustión. Este es en particular entonces el caso, cuando en estos procesos de combustión el transporte de calor ocurre por radiación y no por convección. De la combustión de H_2 resulta en el gas de escape 2 un mayor contenido de agua, el cual beneficia el transporte de calor por su amplia banda o ancho de banda de radiación.

En las Figuras 2 y 3 se compara confrontando el proceso recto descrito para el tratamiento de gas de escape mediante dos diagramas de bloques. La figura 2 represente el tratamiento de gas de escape según el estado de la técnica, la figura 3 muestra la inserción de la reforma en seco y los mejoramientos de allí resultantes.

- 40 Partiendo del horno de electrofusión 6 se alimenta el gas de escape 2 a una combustión posterior 8, en donde se incorpora aire 3. En otro proceso de intercambio de calor 10 se irradia energía Q_1 a un medio de intercambio de calor. En una cámara de mezcla 18 ocurre una mezcla con aire que contiene polvo 20, en donde la totalidad del gas de escape es filtrada a continuación en una instalación de filtros 22 y entregada al ambiente por la chimenea con el contenido total de dióxido surgido.

- 45 El proceso para el tratamiento de gas de escape con reforma en seco según la figura 3 se diferencia de la figura 2 en que entre el proceso de combustión posterior 8 y el proceso de intercambio de calor 10 se introduce un proceso de

reforma en seco 16, en donde se añade gas que reforma 4 al gas de escape 2 y tiene lugar una reacción endotérmica por reducción del dióxido de carbono formado. La primera diferencia con la figura 2 consiste en que en el proceso de intercambio de calor 10 el calor entregado Q2 es menor que la cantidad de calor Q1 según el estado de la técnica. Esto resulta en que mediante la reforma endotérmica en seco 16 se retira más energía calórica del gas de escape 2, que cuando es el caso del estado la técnica.

Adicionalmente se almacena temporalmente el gas de escape 2 con el gas de combustión 5 en el contenedor de gas 12. El gas de combustión 5 puede ser usado para el proceso de combustión adicional 8 y al respecto reemplazar por lo menos parcialmente el gas natural empleado en el estado de la técnica. La cantidad total de dióxido de carbono entregado por la chimenea 24 es con este método claramente inferior que cuando este es el caso según el estado de la técnica.

El gas de escape del horno de electrofusión 6 contiene durante la operación en fases largas (> 50 %) muy bajas concentraciones de monóxido de carbono ($\text{CO} \sim 5\%$) y CO_2 (< 10 %). En estos tiempos de operación vale la pena el uso de la reforma en seco arriba descrita condicionada sólo por gas natural, puesto que no puede generarse una fracción suficientemente alta de componentes que puedan entrar en combustión en el gas de escape. Para ello es básico que el horno de electrofusión 6 succione de manera corriente aire falso (por ejemplo por la cámara de escoria o por las aberturas de los electrodos) y con ello el gas de escape contenga una concentración relativamente alta de oxígeno y nitrógeno. En otras fases de operación, el gas de escape puede contener antes de la combustión posterior 20 % a 50 % de monóxido de carbono y 10 % a 15 % de dióxido de carbono. Después de la combustión posterior es entonces suficiente que esté presente dióxido de carbono, para generar mediante el proceso de reforma en seco 16 descrito un gas de escape con proporciones suficientemente altas de gas de síntesis, que sea adecuado para el uso térmico en la planta de acero, como se describe. El empleo del método de acuerdo con la invención es conveniente en particular en la última fase de operación.

El contenido de energía de los gases de combustión formados (gases de síntesis) puede ser usado en secciones adecuadas de la planta de acero. Esto puede ocurrir por ejemplo para la generación de corriente en una planta generadora, para la generación de vapor de proceso dado el caso en combinación con la generación de corriente como gas de combustión para el calentamiento previo de desbastes, palancas o lingotes desbastados en hornos de solera elevadora o bien hornos de empuje o en quemadores (EAF, calentamiento y secado para desbaste, estación de calentamiento, distribuidor, instalaciones de colada continua).

REIVINDICACIONES

1. Método para el tratamiento de un gas de escape (2) que contiene dióxido de carbono de un proceso de electrofusión, en donde al gas de escape se añade un gas (4) que contiene hidrocarburos, y el dióxido de carbono del gas de escape (2) es transformado por lo menos parcialmente en una reacción en monóxido de carbono e hidrógeno y la mezcla de monóxido de carbono-hidrógeno (5) es empleada para otro proceso de combustión e incluye las siguientes etapas:
5
 - un proceso de combustión posterior (8) usando un gas de combustión,
 - adición del gas que contiene hidrocarburos (4) y reacción de los mismos con el dióxido de carbono presente en el gas de escape (2),
 - 10
- almacenamiento temporal del gas de escape (2) con la mezcla de monóxido de carbono-hidrógeno (5) en un contenedor de gas (12),
 - enfriamiento adicional del gas de escape (2) en un proceso de intercambio de calor (10),
 - empleo térmico del gas de escape enfriado junto con el monóxido de carbono formado e hidrógeno (5).
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el dióxido de carbono en el gas de escape (2) llega a una reacción endotérmica con el gas que contiene hidrocarburos (4) y el gas de escape (2) es enfriado mediante esta reacción.
15
3. Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el gas que contiene hidrocarburos (4) contiene metano.
4. Método según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el gas de escape (2) se forma en un horno de arco eléctrico (6).
20
5. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se usa mezcla de monóxido de carbono-hidrógeno (5) como gas de combustión en el proceso de combustión posterior.
6. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se usa mezcla de monóxido de carbono-hidrógeno (5) como gas de combustión en otros procesos de combustión de una planta de acero.
7. Método según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque al gas de escape, aparte del gas que contiene hidrocarburos (4), se añade agua.
25
8. Método según la reivindicación 7, caracterizado porque el agua sirve para la transformación de CO en CO₂ y H₂.
9. Método según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el contenido de dióxido de carbono del gas de escape (2) es vigilado para la regulación del suministro de gas que contiene hidrocarburos (4), con un sensor de gas (14).
30

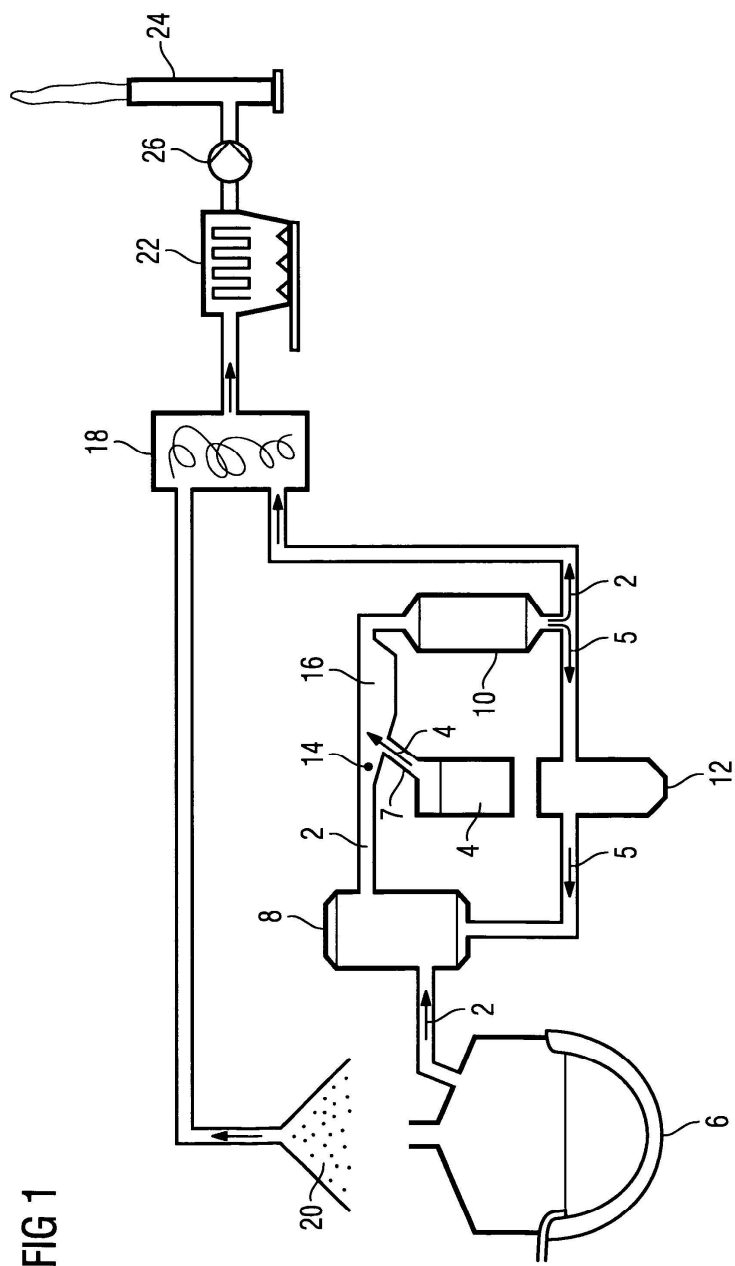


FIG 1

FIG 2

(Estado de la Técnica)

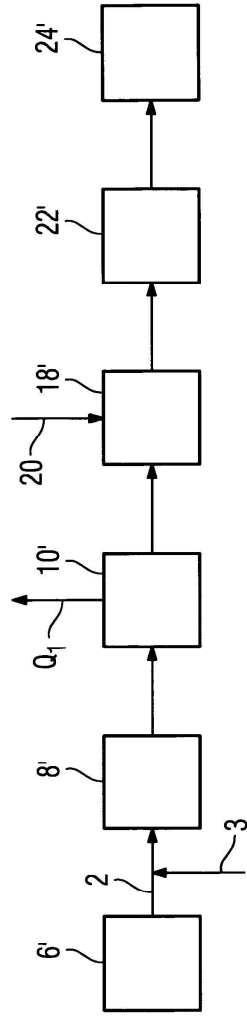


FIG 3

