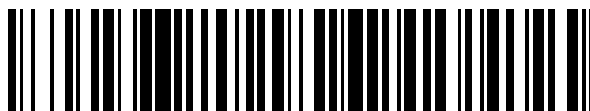


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 473**

51 Int. Cl.:

C22B 5/10 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 7/02 (2006.01)

C22B 7/04 (2006.01)

C21C 5/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.08.2009** **PCT/AT2009/000329**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.03.2010** **WO10022425**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2009** **E 09775611 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017** **EP 2321439**

54 Título: **Procedimiento para tratar materiales sólidos o líquidos en estado fundido**

30 Prioridad:

27.08.2008 AT 13292008

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.07.2017

73 Titular/es:

SGL CARBON SE (100.0%)

Söhnleinstrasse 8

65201 Wiesbaden, DE

72 Inventor/es:

EDLINGER, ALFRED

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 622 473 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para tratar materiales sólidos o líquidos en estado fundido

La invención se refiere a un procedimiento para tratar o reducir materiales sólidos o líquidos en estado fundido, en particular fracciones ligeras de trituración, neumáticos usados triturados, cascarilla de laminación aceitosa, PCB (bifenilos policlorados), madera usada contaminada, material de excavación contaminado (dioxinas o furanos), residuos de destilación de petróleo y lodos de depuradora secos.

Los polvos y escorias, en particular escorias de basura, fracciones ligeras de trituración, materiales compuestos tales como láminas de aluminio revestidas, escorias de acero y escorias de la metalurgia no férrea y la tecnología inorgánica, contienen una serie de óxidos metálicos, estando presentes en la escoria, en el caso de escorias de acero, cantidades considerables de óxidos de metal pesado. Para reducir tales óxidos metálicos indeseados, y en particular, los óxidos de cromo, vanadio, molibdeno, tungsteno, cobalto, manganeso, plomo, cobre y zinc, ya se ha propuesto verter masas fundidas líquidas sobre un baño metálico reductor correspondiente, en particular un baño de hierro, que contiene carbono disuelto como agente reductor, con lo que los metales reducidos pasan al régulo metálico. Sin embargo, para aplicar económicamente un procedimiento de este tipo es necesario en la mayoría de los casos utilizar los materiales de partida directamente como masa fundida, para poder aprovechar el calor sensible de la masa fundida. Además, en todas las reacciones redox de este tipo, la escoria se encuentra en equilibrio con el baño metálico y, debido a las condiciones de equilibrio, puede que los óxidos de metal pesado nunca se reduzcan totalmente en un grado tal que los óxidos remanentes en la escoria estén por debajo del límite de detección analítico. Esto se aplica, en particular, a óxidos de cromo y vanadio, que quedan en las escorias reducidas en cantidades la mayoría de las veces superiores a 1.000 ppm.

Los vidrios, y en particular las masas fundidas de vidrio, solamente se pueden producir en una forma incolora si de tales masas fundidas de vidrio se eliminan cuantitativamente incluso trazas extremadamente pequeñas de óxidos de metal pesado, ya que los óxidos metálicos confieren al vidrio colores correspondientes. Además, por regla general cuando se elaboran vidrio o masas fundidas de vidrio se requiere un afinado, para eliminar de forma fiable las más finas burbujas de gas, que se originan también en los procesos de reducción para eliminación de óxidos metálicos. Esto se logra solamente con temperaturas correspondientemente altas y masas fundidas correspondientemente poco viscosas, así como con profundidades de baño relativamente pequeñas, que permiten aún la salida de los gases.

A este respecto, en el documento WO 2006/079132 A1 se ha propuesto ya cargar partículas sólidas y/o masas fundidas a un lecho o columna al menos parcialmente calentada por inducción, que contiene nódulos de coque, y recoger la masa fundida reducida y/o desgasificada que escurre. Un lecho de coque de este tipo tiene, en comparación con los baños metálicos conocidos, un potencial de reducción sustancialmente más elevado, con lo cual tanto la fusión como la reducción se realizan directamente en el lecho de coque o bien directamente sobre los nódulos de coque. Sin embargo, constituye un inconveniente en este procedimiento el que el lecho de coque presente un contenido de azufre relativamente elevado y solamente se acople con frecuencias de inducción muy altas, con lo que se requiere para su funcionamiento un coste relativamente elevado en términos de instalación eléctrica. Las respectivas frecuencias se sitúan en aproximadamente 50 a 100 kHz, lo que a su vez ha conducido a que la energía aplicada solamente se pueda incorporar en el borde externo del lecho de coque debido al efecto pelicular. Para calentar suficientemente el lecho de coque también en el centro del acúmulo, se requerían potencias elevadas, ya que la conducción térmica a través del coque, desde la zona de borde calentada inductivamente hacia el centro, se produce sólo en muy pequeña medida. Por otra parte, el procedimiento conocido, implicaba el inconveniente de que el coque se consumía gradualmente en el curso de las sucesivas reacciones de reducción y, por tanto, había que reponerlo continuamente, para lo cual era necesario concebir medidas relativamente caras en términos de equipo. En particular, resultaba aquí problemático que, en caso de cargar coque frío sobre el acúmulo incandescente de coque, el coque se disgregaba en un polvo extremadamente fino, de manera que ya no se daba una porosidad suficientemente del acúmulo y había que aceptar elevadas pérdidas de presión.

A partir el documento JP 2001-310,177 A se conoce un horno de fusión en el cual se ponen en contacto residuos con un grafito calentado mediante inducción.

En el documento JP 2007-204,782 A se describe un procedimiento para valorizar una escoria de acero en el cual primeramente se separa esta en material magnético y no magnético, mezclándose el material no magnético con un agente reductor y sometiéndolo a un tratamiento térmico.

En el documento WO 2006/079132 A se divulga un procedimiento para reducir escorias que contienen óxido metálico, en el cual se cargan y se reducen los materiales de partida sobre un lecho o una columna con coque nodular, calentado mediante inducción.

En el documento JP 05-074,558 A se divulga asimismo un horno de inducción.

La invención tiene ahora como objetivo mejorar un procedimiento del tipo mencionado al principio de manera que, evitando los inconvenientes antes mencionados y de manera particularmente simple y económica, se puedan liberar de óxidos de metal pesado, con el mayor grado de cuantitatividad, no solamente sustancias sólidas, sino también

masas fundidas, y, en particular, se puedan eliminar una serie de óxidos de metal pesado hasta por debajo de los límites de detección, debiéndose garantizar simultáneamente que las masas fundidas cargadas o formadas en el curso del procedimiento se desgasifiquen o se afinen por completo. En particular, debe ser posible tratar fácilmente materiales problemáticos tales como fracciones ligeras de trituración.

- 5 Según la invención, este objetivo se logra poniendo a disposición un procedimiento para tratar o reducir materiales y/o piróforos sólidos o líquidos en estado fundido, en donde se cargan los materiales sólidos o líquidos en estado fundido sobre un cuerpo de grafito, al menos parcialmente calentado por inducción, se incorporan agentes reductores distintos del carbono del grafito y se recoge la masa fundida reducida y/o desgasificada que escurre, incorporándose los agentes reductores conjuntamente con los materiales cargados sólidos o líquidos en estado
10 fundido, caracterizado por que como agentes reductores se incorporan gas natural, polvo de lignito, hidrocarburos, hidrógeno, monóxido de carbono y/o amoníaco, junto con vapor de agua, oxígeno, CO₂ y/o halógenos o haluros de hidrógeno, y por que se succionan al lecho de grafito los materiales sólidos o líquidos en estado fundido y los agentes reductores distintos del grafito.

- De este modo, puesto que los agentes reductores ya no se forman del propio acúmulo calentado por inducción, sino que se incorporan y, en particular, se incorporan junto con los materiales de insumo sólidos o líquidos en estado fundido, o bien como materiales de insumo sólidos o líquidos en estado fundido, el cuerpo de grafito calentado por inducción no se consume, o se consume solamente en un grado insignificante, con lo cual se puede prescindir de costosos dispositivos para reponer el grafito. Así, puesto que el acúmulo de grafito básicamente no se consume, se hace posible ajustar en el acúmulo gradientes tanto radiales como axiales de los parámetros del grafito. Por ejemplo,
20 para optimizar las condiciones de temperatura y de corriente, se puede influir localmente en el tamaño, la forma, el contenido cristalino y la conductancia eléctrica de los cuerpos de grafito individuales con el fin de conseguir los efectos correspondientes. Se empleará como reaccionante en este caso, además de los ya mencionados, también polvo de acería oxidado y pretratado térmicamente. Durante el pretratamiento térmico se expulsan del reactor plomo, halógenos y álcalis, con lo cual, del gas de escape del procedimiento según la invención, se obtiene zinc muy puro, eventualmente en forma del óxido.

Se puede incorporar el agente reductor como componente de los materiales de insumo sólidos o líquidos en estado fundido, o bien por separado de los materiales de insumo.

- Se carga sobre el grafito la fracción ligera de trituradora y se gasifica a aproximadamente 1.500-2.000°C. Debido a las altas temperaturas y a la atmósfera reductora, se pueden descomponer inmediatamente dioxinas, furanos y PCB. Igualmente se puede gasificar el alquitrán. El coque de pirólisis producido se gasifica mediante la adición de vapor de agua y/u oxígeno. El azufre posiblemente contenido se disuelve como sulfuro de calcio en la escoria correspondientemente ajustada. Los componentes de metal y de escoria se licuan y se pueden purgar por separado. Se succiona el gas contaminado producido, en dirección al tratamiento de gases, y allí se purifica. Gracias al vapor de agua inyectado y el oxígeno como agentes gasificadores, el gas purificado no está diluido con aire y, por lo tanto,
35 está libre de óxidos de nitrógeno (NOx). El gas se usa preferiblemente como gas reductor en altos hornos o en la reducción directa, como gas combustible alternativo en hornos de clínker de cemento, para diversos hornos (de precalentamiento) metalúrgicos, para la conversión directa en electricidad (por ejemplo, en un motor de gas) o para la síntesis de Fischer-Tropsch debido a su elevado contenido de H₂.

- Gracias a que las partículas sólidas y/o las masas fundidas se cargan sobre un cuerpo de grafito calentado por inducción y se incorporan agentes reductores, se consigue proporcionar la energía térmica necesaria para la reducción, con independencia de la reacción de reducción que está teniendo lugar. En este caso, el cuerpo de grafito puede estar formado por un lecho. Como alternativa, el cuerpo de grafito puede estar configurado como bloque de grafito con canales o taladros que lo atraviesan. Es común a estas configuraciones que entre los nódulos de grafito del lecho, de la columna o del acúmulo, o bien en los canales o taladros del bloque de grafito, quedan espacios libres, en los que tiene lugar la reacción de reducción, principalmente en fase gaseosa. En estos espacios libres del cuerpo de grafito la reducción puede tener lugar en el transcurso de un tiempo cortísimo, produciéndose allí también la aglomeración de la masa fundida debido a las elevadas fuerzas de turbulencia y superficiales. Como mecanismos de reacción se pueden contemplar en este caso tanto la reducción indirecta del óxido metálico con monóxido de carbono para dar metal y dióxido de carbono, o con hidrógeno para dar metal y agua, como también la reducción directa del óxido metálico con carbono para dar metal y monóxido de carbono. El dióxido de carbono se transforma de nuevo, con carbono reactivo, para dar monóxido de carbono, y el agua originada reacciona con carbono, a través de la reacción del gas de agua, para dar hidrógeno y monóxido de carbono.

- Así, dado que el procedimiento según la invención permite separar la generación de la energía térmica necesaria y la producción del agente reductor, se pueden emplear una multitud de distintos agentes reductores, eligiéndose el agente reductor realmente empleado en función de los requisitos de la reducción y de aspectos económicos.

- El grafito, que es un conductor eléctrico muy bueno, se acopla ya a frecuencias de inducción sustancialmente más bajas y, en particular, ya a frecuencias por encima de 0,5 kHz, de manera que se pueden evitar los inconvenientes antes mencionados referidos a la instalación eléctrica. La conductividad eléctrica del grafito disminuye al aumentar la temperatura. Pero, puesto que frecuencias de inducción menores inducen ya el acoplamiento del grafito, se evita un efecto pelicular pronunciado, con lo cual la energía absorbida puede penetrar más profundamente en la sección
60

transversal del cuerpo de grafito y, por lo tanto, proporciona un calentamiento inductivo más uniforme. No obstante, la frecuencia de inducción es, en este caso, ampliamente seleccionable con libertad, de forma que también es concebible elegir frecuencias más altas con el fin de lograr deliberadamente un efecto pelicular más intenso. Esto puede resultar útil si la zona de borde se calienta hasta el punto de que, debido a la alta viscosidad de los gases en la zona de borde sobrecalentada, la mayoría de los gases de reacción se focalizan hacia el centro del reactor, con lo que se protege el material refractario del reactor gracias a la minimización, debida a la viscosidad, de la transferencia de masa en la zona del borde. Al mismo tiempo, la conductividad térmica del grafito es varias veces mayor que la del coque, de forma que, además del calentamiento inductivo más uniforme, se produce en toda la sección transversal del cuerpo de grafito una igualación de temperatura debida a la conducción térmica.

Según la invención, se succionan al lecho de grafito los materiales sólidos o líquidos en estado fundido y los agentes reductores distintos del carbono del grafito, así como, eventualmente, los materiales de insumo sólidos o líquidos en estado fundido. Esto se puede conseguir ajustando un gradiente de presión a lo largo de la dimensión axial del acúmulo de grafito, que permita a las partículas y gases fluir desde el extremo de carga del acúmulo hasta el extremo de purga. De esta manera se posibilita una aplicación segura del procedimiento conforme a la invención.

Si, como corresponde a una forma de realización preferida de la presente invención, se incorpora como agente reductor polvo de carbón o polvo de lignito, se puede conseguir un potencial de reducción que es varias veces mayor que el de un lecho de coque (véase el documento WO 2006/079132 A1). Cuando en los espacios libres del cuerpo de grafito calentado por inducción se lanza o se introduce el polvo de carbón junto con el oxígeno o vapor de agua igualmente introducidos, se transforma instantáneamente en monóxido de carbono e hidrógeno, con lo que se garantiza una reducción altamente eficaz de los reaccionantes. Una ventaja adicional reside en que el polvo de carbón es sustancialmente más barato que el coque. El polvo de lignito, que está disponible de manera extremadamente económica, es especialmente adecuado para llevar a cabo el procedimiento según la invención. Por un lado, porque el polvo de lignito, que comparado con el polvo de carbón de alta pureza está relativamente muy cargado de sustancias acompañantes, conduce durante la pirólisis a numerosas sustancias volatilizadas que tienen alto potencial de reducción y, por otro lado, porque la proporción relativamente elevada de azufre en el polvo de lignito pasa por completo a la fracción de escoria, y por lo tanto se eliminan totalmente los problemas y costes de la desulfuración de los gases de escape implicados en este tipo de uso del lignito.

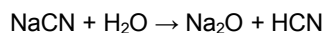
Preferiblemente, el procedimiento se desarrolla ulteriormente en el sentido de incorporar los agentes reductores sólidos con ayuda de un gas portador y, en particular, nitrógeno, CO₂, O₂ o aire. Por un lado, esto garantiza una distribución homogénea, sobre la superficie del acúmulo, de los materiales a reducir o a fundir y, por otro lado, evita la formación de grandes cantidades de gas producto, evitándose con ello un arrastre excesivo de partículas desde el acúmulo y limitando la pérdida de presión del acúmulo.

Según un modo de proceder preferido, se pueden insuflar gases en el cuerpo de grafito calentado por inducción previsto según la invención, en particular en el lecho o el acúmulo con grafito nodular, con lo que se puede regular el potencial redox del cuerpo de grafito dentro de amplios márgenes. Por ejemplo, se puede neutralizar correspondientemente el potencial redox y permitir una ejecución de proceso en la cual solamente se reduzcan de sus óxidos metálicos los metales más nobles, mientras que los metales menos nobles permanecen en la masa fundida. Al mismo tiempo, con un suministro gaseoso de este tipo se puede conseguir, además de un ajuste del potencial redox, también una modificación de la temperatura, con el fin de recondensar sustancias que se volatilizan en regiones respectivas del cuerpo de grafito. La temperatura del cuerpo de grafito se puede regular de una manera particularmente sencilla durante el calentamiento inductivo modificando la potencia eléctrica absorbida, de forma que, con un reactor simple y de estructura relativamente pequeña es posible un completo control del proceso, que puede tener en cuenta un gran número de diferentes parámetros. Con temperaturas correspondientemente elevadas se consigue, de manera particularmente simple, reducir incluso los óxidos de cromo y de vanadio.

Preferiblemente, los materiales de insumo se pueden cargar directamente sobre el cuerpo incandescente de grafito, con lo cual, en el curso del procedimiento según la invención se consigue, con temperaturas correspondientemente elevadas, y debido a la capa relativamente delgada, una desgasificación o afinado rápidos de masas fundidas de vidrio. En conjunto, con un lecho calentado por inducción con grafito nodular se pueden conseguir fácilmente temperaturas de 2.000°C y superiores. El uso de material nodular sirve principalmente en este caso para garantizar la permeabilidad deseada para gases y masas fundidas líquidas.

Según una forma de realización preferida de la presente invención, el procedimiento se desarrolla ulteriormente en el sentido de utilizar grafito en forma de esferas, cilindros, bloques, cuerpos prensados granulados y/o fragmentos de electrodo. Mediante una elección adecuada de la forma geométrica en la que está presente el grafito en el acúmulo, se puede adaptar a las necesidades la densidad del acúmulo, y por lo tanto la pérdida de carga esperada a través del acúmulo. De manera especialmente económica, y con una forma geométrica muy adecuada, se puede utilizar grafito en forma de electrodos gastados y cátodos de grafito gastados de la electrólisis de Al (SPL, siglas en inglés de revestimientos de cuba gastados) procedentes de la producción de acero eléctrico. Los SPL contienen hasta 15% de álcalis y hasta 1% de CN (cianuro), son electrodos de grafito gastados procedentes de la producción primaria de Al y constituyen un enorme problema de eliminación en todo el mundo. Si se utilizan los SPL, el cianuro se destruye a una temperatura >900°C ($\text{HCN} \rightarrow \text{H}_2 + \text{C} + \text{N}_2$) y los álcalis pasan a la escoria de producto que se forma. Cuando se utiliza vapor de agua, el NaCN de un SPL se transforma en Na₂O de la escoria conforme a la

ecuación:



El tamaño de los cuerpos de grafito se sitúa en este caso en el intervalo de aproximadamente 5 mm a aproximadamente 5 cm de diámetro.

- 5 No obstante, los cuerpos de grafito también pueden estar formados ventajosamente de una mezcla de grafito y polvo de catalizador, que se prensa y eventualmente se sinteriza, para impartir propiedades catalíticas especiales al acúmulo y adaptarlo a los requisitos químicos y físicos del proceso que se consideren adecuados en cada caso. En este contexto, también es concebible, según una forma de realización preferida de la presente invención, pensar los cuerpos de grafito con sales y/o metales o materiales cerámicos, adecuados, para ajustar la conductividad eléctrica.
- 10 Para ajustar óptimamente las propiedades de flujo del lecho de grafito, ventajosamente se desarrolla ulteriormente el procedimiento según la invención en el sentido de que los cuerpos de grafito están configurados de una manera controlada en cuanto a su microporosidad. Preferiblemente, el procedimiento según la invención se realiza de manera que el calentamiento inductivo se efectúa mediante la aplicación de corriente con dos frecuencias distintas, seleccionándose una frecuencia baja y una alta. La frecuencia alta se sitúa preferiblemente en el intervalo de 3 a
- 15 15 kHz, y sirve para calentar inductivamente el grafito. La frecuencia baja se sitúa preferiblemente en un intervalo por debajo de 0,5 kHz y provoca una fuerza de Lorenz sobre los cuerpos de grafito, con lo cual estos se ponen en movimiento. De este modo, el material cargado reducido y caliente es agitado por los cuerpos de grafito, debido al impulso electrodinámico que actúa sobre los mismos. Este efecto de agitación acelera significativamente las reacciones por la transferencia de masa y/o calor.
- 20 Para evitar puentes de corriente en nódulos de grafito adyacentes y la pérdida de calor que los acompaña, el procedimiento se lleva a cabo preferiblemente de manera que el cuerpo de grafito se introduce como acúmulo de una mezcla a base de coque y cuerpos de relleno inertes, en particular cuerpos de CaO o MgO catalíticamente activos. Los cuerpos de relleno inertes evitan en gran medida el contacto directo entre nódulos de coque individuales, con lo cual cada nódulo de coque forma una célula de calentamiento separada.
- 25 Preferiblemente, el procedimiento según la invención se lleva a cabo de manera que, conjuntamente con los materiales de insumo, se cargan polvos de acería que contienen Zn, para fijar azufre ($\text{ZnO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$).
- El dispositivo para tratar o reducir materiales sólidos o líquidos en estado fundido, en particular fracciones ligeras de trituración, está equipado con una abertura de carga para el material sólido o líquido en estado fundido y una
- 30 abertura de purga para la masa fundida tratada. Tal dispositivo se caracteriza esencialmente por una carcasa de forma tubular o acanalada que contiene un cuerpo de grafito, y un dispositivo calefactor que rodea la carcasa y que comprende al menos una bobina de inducción para calentar inductivamente el cuerpo de grafito. Para ajustar el potencial redox y/o proporcionar enfriamiento local, la configuración está concebida preferiblemente de manera que están conectados a la carcasa conductos tubulares para aportar gases. De manera especialmente simple, la configuración puede estar concebida de manera que la carcasa tubular está formada por material eléctricamente
- 35 aislante tal como Al_2O_3 o MgO, o por al menos una lámina o fieltro eléctricamente aislante, y rodeada por una bobina de inducción enfriada. Una lámina eléctricamente aislante de este tipo puede estar formada, por ejemplo, de fieltros de cromo-corindón resistentes a altas temperaturas, cuya contención mecánica se consigue inicialmente mediante la bobina de inducción por lo general refrigerada por agua. Cuando se carga material líquido en estado fundido o se forman masas fundidas, la lámina eléctricamente aislante queda cubierta rápidamente por una capa de escoria o de
- 40 masa fundida, ya que la bobina de inducción está correspondientemente enfriada, con lo cual se mejora sustancialmente la estabilidad mecánica de la columna y, al mismo tiempo, se eliminan por completo los problemas con el material refractario. No obstante, también se puede pensar en encastrar los cuerpos de inducción en la masa refractaria a fin de que los cuerpos de inducción puedan asumir también propiedades mecánicas. La masa refractaria puede estar compuesta en este caso por magnesita, espinela o corindón, así como hormigón refractario.
- 45 Para, de manera sencilla, poder modificar por secciones la temperatura del lecho de grafito, la configuración está concebida ventajosamente de manera que la bobina de inducción está configurada dividida en varias secciones en la dirección axial de la carcasa tubular, estando dispuestos preferiblemente instrumentos separados de medida de la temperatura y/o instrumentos separados de medida de la absorción de potencia eléctrica, para secciones axialmente consecutivas de la carcasa tubular, y se pueden regular la temperatura y el régimen redox en secciones separadas
- 50 mediante el ajuste de la potencia eléctrica y/o los gases y/o volúmenes de gas a insuflar.
- El dispositivo está configurado de manera que, axialmente después de la zona de reducción que se encuentra en la región del dispositivo calefactor, le sigue una zona de estabilización. En esta zona, los productos de reacción que se originan en la zona de reacción se mezclan, y se aglomeran gotitas de masa fundida, obteniéndose con ello un gas
- 55 producto homogéneo. Preferiblemente, la zona de estabilización está dimensionada en este caso de forma que la longitud axial de la zona de estabilización corresponde a una a dos veces la anchura libre de la carcasa tubular, con lo cual se logra una mezcla suficiente de los gases y, al mismo tiempo, se pueden llevar a la masa fundida partículas todavía sólidas presentes en la fase gaseosa. Para reducir la velocidad de flujo, preferiblemente se ajusta el diámetro del reactor en esta zona.

A continuación, se explica con más detalle la invención por medio de ejemplos de realización del dispositivo, que se ilustran esquemáticamente en los dibujos. En estos, la Figura 1 muestra una configuración de un reactor para acoger un acúmulo de grafito para realizar el procedimiento según la presente invención, la Figura 2 muestra otra configuración de un reactor, la Figura 3 muestra un esquema de procedimiento que ilustra la integración de un procedimiento según la invención en una aplicación industrial, la Figura 4 muestra una configuración preferida del dispositivo de carga; y la Figura 5 muestra una realización preferida del dispositivo para cargar grandes cantidades de polvo reaccionante.

En la Figura 1 se designa con la referencia 1 un reactor con un acúmulo 16 de grafito, que comprende una base 2 y una carcasa 3. La carcasa 3 se estrecha en forma cónica en su porción superior, próxima al extremo por el que se cargan partículas sólidas o masas fundidas, y forma así un difusor para las cargas introducidas, y lleva un dispositivo de carga para polvos, escorias, masas fundidas y/o lodos, o para vidrios de óxido metálico, estando constituido sustancialmente el equipo de carga en este caso por un ciclón dosificador 4, al que se aportan a través de un transportador 5 de tornillo sin fin los materiales a reducir o a desgasificar, manteniéndose en depósito en una tolva alimentadora 6 dichos materiales a reducir, opcionalmente mezclados con el agente reductor y, eventualmente, aditivos tales como SiO_2 . El ciclón dosificador se hace funcionar en este caso con un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, pudiendo estar dispuesta adicionalmente una lanza 7, ajustable en dirección axial, para introducir polvo de carbón. Por ejemplo, en el documento WO 03/070651 se describe un ciclón dosificador semejante. La carcasa 3 está rodeada en una región axial por una bobina 8 de inducción, mediante la cual se puede calentar de forma inductiva el acúmulo 16 de grafito. La región de la carcasa 3 que comprende las bobinas 8 de inducción va seguida de una zona 9 de estabilización, en la cual no se aporta energía térmica, y que sirve, por lo tanto, como una zona de estabilización y de mezcla después de la reacción. Se designa con la referencia 10 un cuerpo de desplazamiento, que, en el caso más simple, sirve para mantener libre de grafito la región central, que es posiblemente difícil de calentar, y que puede servir para optimizar el control de flujo. Al mismo tiempo, se puede pensar en alimentar gases adicionales a través del cuerpo de desplazamiento, o bien dotar al cuerpo de desplazamiento con cuerpos de inducción adicionales.

En la cámara 11 tiene lugar la separación de los gases de reacción con respecto a la masa fundida de metal, pudiéndose evacuar los gases a través de la abertura 12, y dejando escurrir la masa fundida a través de la purga 13. Se designa con la referencia 14 una abertura a través de la cual se puede renovar el acúmulo 16 de grafito mediante la adición de, por ejemplo, esferas de grafito o fragmentos de electrodo. A lo largo de la dimensión axial, es decir, en la dirección longitudinal del eje 15 del reactor, se pueden ajustar, mediante la aportación de gases y el control de la temperatura, tanto un gradiente redox como un gradiente de temperatura, de forma que se garantiza que en la región de la purga 13 se consigue unas purgas de escoria y metal libres de óxido de hierro y de óxido de metal pesado, con lo cual, además, ya no surgen problemas de refractario en esta ubicación.

La pared de la carcasa 3 del reactor 1 puede estar formada por láminas refractarias simples, que son mojadas por la masa fundida en el curso de la fusión o el escurrimiento hacia abajo de la masa fundida, que forma una capa de escoria o de masa fundida correspondiente. La bobina 8 está configurada como conductor de cobre refrigerado por agua, y constituye un enfriamiento correspondiente de la pared, asegurando con ello la formación del revestimiento de capa de escoria o de masa fundida.

Entre el dispositivo 4 de carga y el cuerpo 16 de grafito puede estar dispuesta una zona 17 de precombustión o de precalentamiento, en la cual puede desembocar al menos un conducto (no representado) para introducir un portador de energía y/o un gas oxidante, para la precombustión o el precalentamiento.

En principio, en el extremo de carga o el extremo de purga, y en el acúmulo de grafito, es posible una postcombustión en la cual se quema CO para dar CO_2 , y conduce a un aumento de la eficacia mediante un aporte de calor fósil. Con ello, la superficie del acúmulo de grafito, en cualquier caso muy inerte, queda parcialmente cubierta por la masa fundida de escoria, con lo cual se evita en gran medida la reacción de Boudouard con el carbono del grafito.

Por otra parte, la masa fundida metálica formada en el acúmulo de grafito puede resultar carburada por el polvo de carbono, o bien forma carburos dispersados en el baño metálico, por ejemplo carburos de los metales hierro, vanadio, cromo o tungsteno. En principio, se llega a reducir el cromo de escorias por debajo de 60 ppm incluso con acúmulos de grafito relativamente cortos. La pureza de una escoria es de suma importancia, particularmente en el caso de "escorias de tercios", que se utilizan en el proceso de refusión de electroescorias, para producir aceros de alta calidad para construcción y herramientas. La escoria se compone esencialmente de un tercio (en peso) en cada caso de CaF_2 (espato flúor), CaO (cal viva) y Al_2O_3 (corindón), así como, en algunos casos, MgO , SiO_2 y similares. El procedimiento según la invención es especialmente adecuado para producir estas escorias, ya que se pueden eliminar de una manera particularmente eficaz impurezas de H, P, S, N_2 , C, Pb, Bi, CN, Na, K y B. Actualmente, esta escoria se produce por fusión de sustancias de partida ultrapuras en un horno de arco eléctrico. Sin embargo, a causa de las temperaturas muy altas que predominan en el arco eléctrico (alrededor de 8.000°C , plasma) y del material de electrodo (grafito), tiene lugar una carburación y formación de carburo de Ca y Al, muy desfavorable, así como, parcialmente, también una sulfuración a causa del azufre residual del electrodo de grafito. Asimismo, en esta escoria se disuelve el nitrógeno del aire. Otras posibles impurezas permanecen en la escoria producida.

En cambio, el procedimiento según la invención ofrece una serie de ventajas:

- temperaturas sustancialmente más bajas, nivel de temperatura uniformemente distribuido y fácilmente ajustable, sin picos de temperatura (lecho de cuerpo de grafito calentado por inducción)
- 5 - reducción acompañada de volatilización parcial de elementos indeseados mediante la adición de "negros de carbono" ultrapuros, por lo tanto, una situación sustancialmente más favorable en cuanto a materia prima
- posibilidad de "regeneración", a través de la reducción conforme a la invención, de escorias de tercios gastadas; evitación de depósitos de vertedero especial extremadamente caros, y recuperación de componentes de aleación valiosos tales como Ni, Cr, V, W, Mo, Ta y similares
- 10 - ausencia de formación de puentes en el material cargado al reactor, ya que es aspirado al lecho de grafito (esto constituye un gran problema para la producción en hornos eléctricos: la "formación de placas", material fundido falto de homogeneidad)
- proceso de fusión continuo muy económico, pequeño volumen de reactor (los hornos eléctricos solamente trabajan de forma discontinua)
- 15 - sin problemas de refractario, ya que no se produce contacto alguno de escoria con el material refractario en la zona de inducción
- alta eficiencia de transformación de energía eléctrica en calor, pérdidas de calor muy bajas en comparación con los hornos de electrodo
- 20 - cantidades de gas de escape lo más bajas posibles; siendo el gas de succión preferiblemente un gas noble inerte tal como Ar, pero también nitrógeno o también gases reactivos tales como, preferiblemente, F₂, pero también H₂O, Cl₂, O₂ o sus mezclas.

En general, se pueden utilizar escorias líquidas de distintos orígenes, y sobre todo es posible reducir de un modo sencillo óxido de níquel, óxido de hierro, óxido de fósforo, óxido de zinc, óxido de plomo, óxido de manganeso, óxido de cobre, óxido de vanadio y óxido de cromo. Debido a la buena conductividad eléctrica del grafito, se consigue un alto grado de eficiencia energética, con lo cual se mantiene una elevada estabilidad incluso a altas temperaturas, debido al comportamiento sustancialmente inerte del carbono de grafito.

La Figura 2 representa nuevamente un reactor 1 que contiene un acúmulo 16 de grafito. A diferencia del reactor de la Figura 1, en este reactor está dispuesta, en una región axial, una zona de estabilización configurada como zona 18 de aglomeración, en la que, por la ampliación continua de la sección transversal del reactor en dirección al extremo de purga, se consigue una disminución de la velocidad del gas. De este modo se consigue aglomerar las partículas de masa fundida reducidas, mantenidas parcialmente en suspensión, mediante la reducción de las fuerzas de cizalladura que actúan sobre las mismas, y eliminarlas de la fase gaseosa. En este reactor, se designa con la referencia 19 un acúmulo de refractario, que sirve como bóveda de apoyo para el cuerpo de grafito situado encima o, respectivamente, el acúmulo de grafito situado encima. En la región del acúmulo de refractario 19 se reduce de nuevo la sección transversal en dirección al extremo de purga, con lo cual otra vez se acercan entre sí las partículas de masa fundida ya aglomeradas, y se favorece adicionalmente la aglomeración.

En la representación según la Figura 3, nuevamente se designa con la referencia 1 el reactor, estando designados con la referencia 20 depósitos o tanques de almacenamiento en los cuales se mantienen los reaccionantes a reducir. Por medio de esclusas 21 de rueda celular, se pueden aportar de manera controlada los diferentes reaccionantes a un mezclador 22, desde el cual se puede enviar la mezcla de reaccionantes, a través de una esclusa 23 adicional de rueda celular y un sistema 24 de transporte, a la tolva alimentadora 6 del reactor 1. En el extremo de purga del reactor se purgan escorias y masas metálicas fundidas, mientras los gases de escape calientes se envían, con aportación de agua, a un intercambiador 25 de calor. En el intercambiador de calor se forma, por la reacción del gas de agua, un gas reductor o combustible de alto valor, formado por monóxido de carbono e hidrógeno. En este caso, por la adición de agua o vapor de agua, el vapor de Zn eventualmente todavía presente se convierte en ZnO, con formación de hidrógeno. El gas de escape resultante se envía a un separador 26 de polvo, en el cual se deposita polvo secundario eventualmente todavía presente, de modo que, a través de un conducto 27 de salida, se puede alimentar un gas combustible puro, por ejemplo, a un horno de clínker o un horno de reducción. El polvo secundario puede ser evacuado del separador de polvo a través de una esclusa 28 de rueda celular.

En la Figura 4 se designa con la referencia 29 una esclusa de rueda celular para alimentar polvo reaccionante, pudiéndose aportar al reactor 1 el polvo reaccionante conjuntamente con portadores de carbono, que pueden presentarse en forma sólida o gaseosa. La esclusa 29 de rueda celular desemboca en un tubo aportador 30 que atraviesa la carcasa 3 del reactor 1. El conducto aportador 30 está dirigido hacia un cuerpo distribuidor 31 en forma de seta, montado de manera que puede rotar, que se ilustra en sección en la Figura 4. Se puede apreciar que en el cuerpo distribuidor 31 están dispuestas ranuras 32, que toman el polvo reaccionante aportado y en las cuales el polvo reaccionante se desliza hacia abajo en la dirección del acúmulo 16 de grafito. Dependiendo de la velocidad de rotación del cuerpo distribuidor 31, el polvo reaccionante es arrojado por centrifugación a diversas distancias desde

el centro del reactor 1 hasta la periferia del reactor 1, de modo que se puede regular de manera sencilla el perfil de aplicación de los reaccionantes sobre el acúmulo 16 de grafito.

5 En la Figura 5 se designan con la referencia 33 dos esclusas de ruedas celulares, mediante las cuales se pueden cargar cantidades relativamente grandes de polvo reaccionante sobre el acúmulo 16 de grafito. Se designan aquí con la referencia 34 tubos bajantes que están dirigidos con un ángulo adecuado hacia la superficie del acúmulo 16 de grafito. Se designa con la referencia 35 un cuerpo de desplazamiento que opcionalmente puede estar calentado, para conseguir una distribución óptima de la temperatura dentro del acúmulo 16 de grafito. En la zona de la abertura 12, el cuerpo 35 de desplazamiento sostiene el acúmulo de grafito y, mediante oscilación periódica del cuerpo 35 de desplazamiento se puede optimizar la purga, aprisionándose el acúmulo 16 de grafito y desobstruyéndose al mismo tiempo zonas eventualmente obstruidas del acúmulo 16 de grafito.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para tratar o reducir materiales sólidos o líquidos en estado fundido, en donde se cargan los materiales sólidos o líquidos en estado fundido sobre un cuerpo de grafito, al menos parcialmente calentado por inducción, se incorporan agentes reductores distintos del carbono del grafito y se recoge la masa fundida reducida y/o desgasificada que escurre, incorporándose los agentes reductores conjuntamente con los materiales de insumo sólidos o líquidos en estado fundido, caracterizado por que se incorporan como agentes reductores gas natural, polvo de lignito, hidrocarburos, hidrógeno, monóxido de carbono y/o amoníaco, junto con vapor de agua, oxígeno, CO₂ y/o halógenos o haluros de hidrógeno, y por que se succionan al lecho de grafito los materiales sólidos o líquidos en estado fundido y los agentes reductores distintos del grafito.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el cuerpo de grafito está configurado como bloque de grafito con canales o taladros que lo atraviesan.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que los materiales sólidos o líquidos en estado fundido a tratar están formados por fracción ligera de trituración.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se introducen agentes reductores sólidos con ayuda de un gas portador.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que se emplean nitrógeno, argón, CO, CO₂, O₂ o aire como gas portador.
- 20 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que se regula el potencial redox del cuerpo de grafito mediante la insuflación de gases y por que se regula la temperatura del cuerpo de grafito mediante la modificación de la potencia eléctrica absorbida y mediante la insuflación de gases.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que se miden por separado la temperatura y/o la absorción de potencia eléctrica para secciones axialmente consecutivas del cuerpo de grafito y por que se regulan la temperatura y el régimen redox en secciones separadas mediante el ajuste de la potencia eléctrica y/o los gases y/o volúmenes de gas a insuflar.
- 25 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que se cargan sobre el cuerpo incandescente de grafito partículas de vidrio o masas fundidas de vidrio.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que se utiliza grafito en forma de esferas, cilindros, bloques, cuerpos prensados granulados y/o fragmentos de electrodo.
- 30 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que los cuerpos de grafito están formados de grafito y un polvo de catalizador.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que se prensan los cuerpos de grafito, para ajustar la conductividad eléctrica, con sales o metales o materiales cerámicos, adecuados.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que los cuerpos de grafito están configurados de manera controlada en cuanto a su microporosidad.
- 35 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el calentamiento inductivo se efectúa mediante la aplicación de corriente con dos frecuencias distintas.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que una de las dos frecuencias distintas se sitúa en el intervalo de 3 a 15 kHz, y la otra frecuencia se sitúa por debajo de 0,5 kHz.
- 40 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que se incorpora el cuerpo de grafito como acúmulo de una mezcla de grafito y cuerpos de relleno inertes.
16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado por que se incorporan como cuerpos de relleno inertes cuerpos de CaO o MgO catalíticamente activos.
17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por que conjuntamente con los materiales cargados se cargan polvos de acería, para la fijación de S.

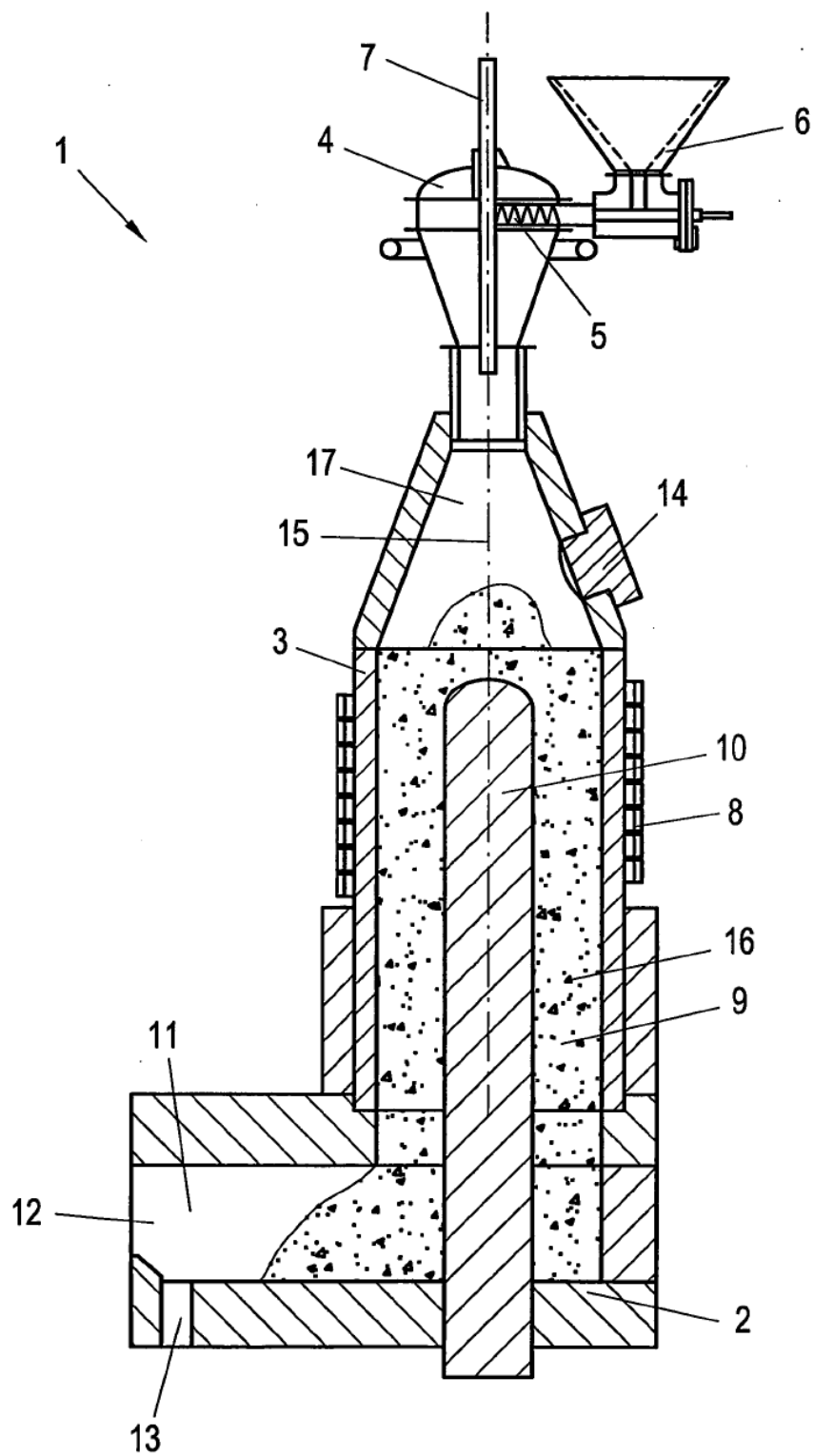


Fig. 1

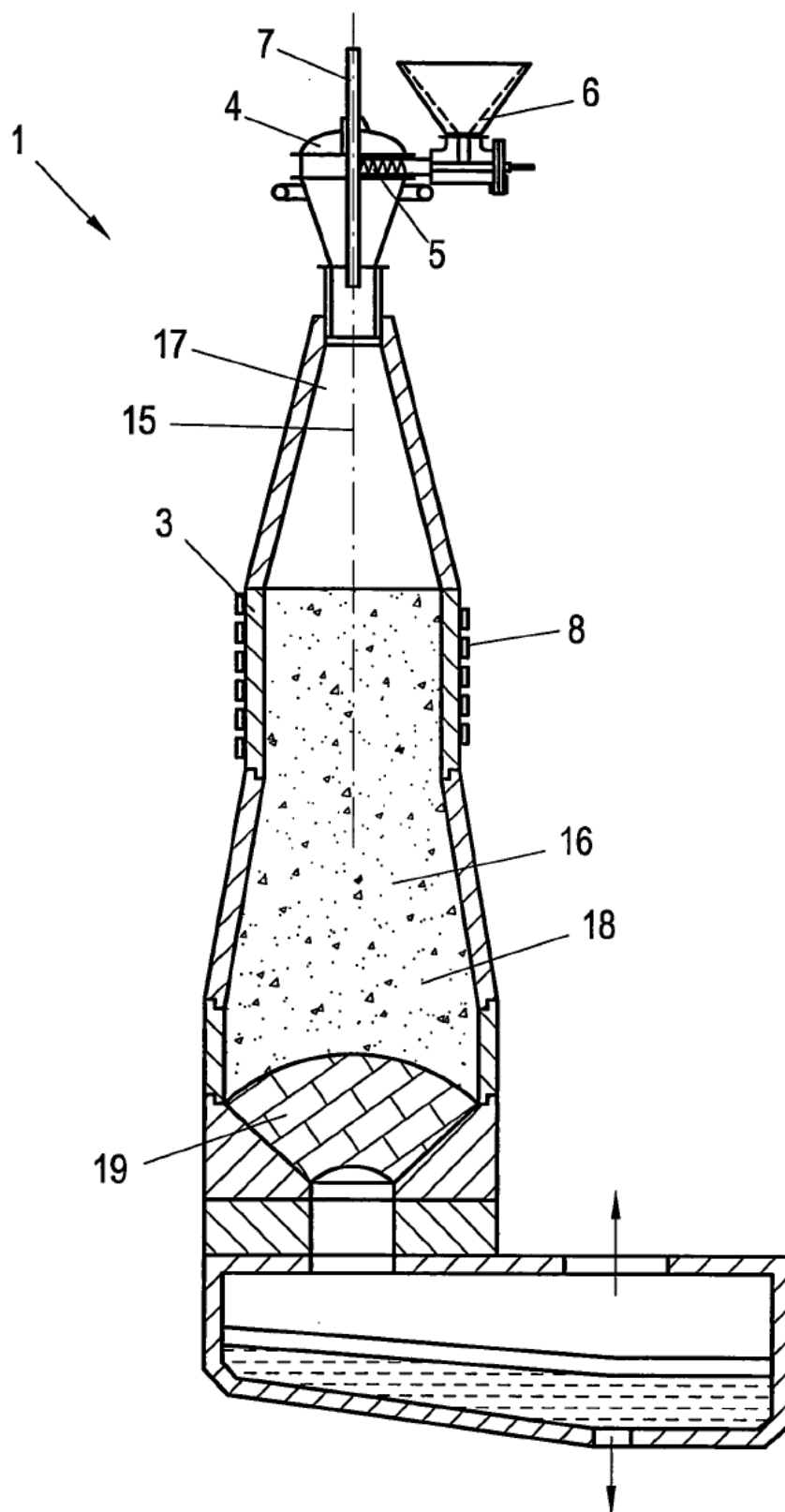


Fig. 2

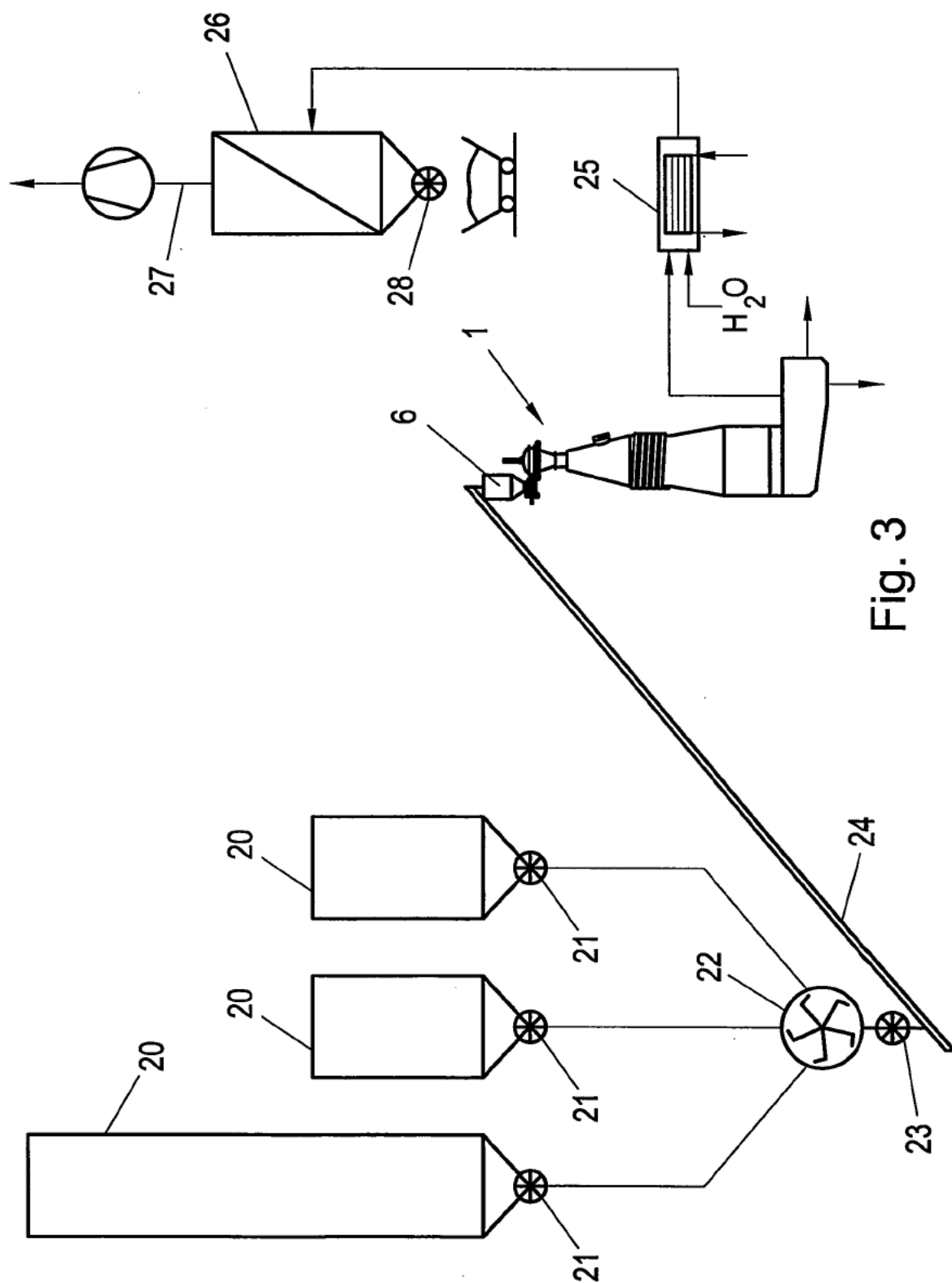


Fig. 3

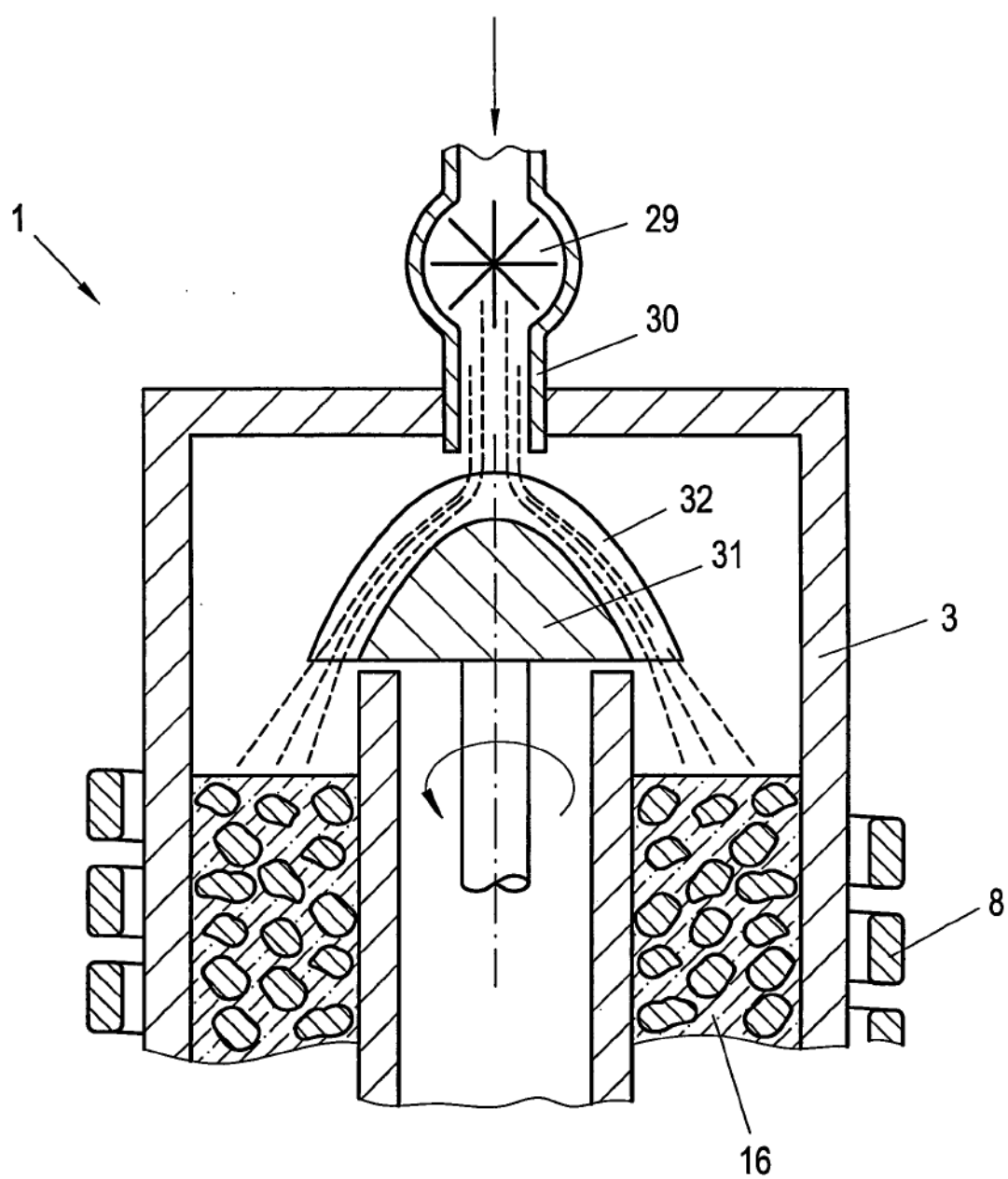


Fig. 4

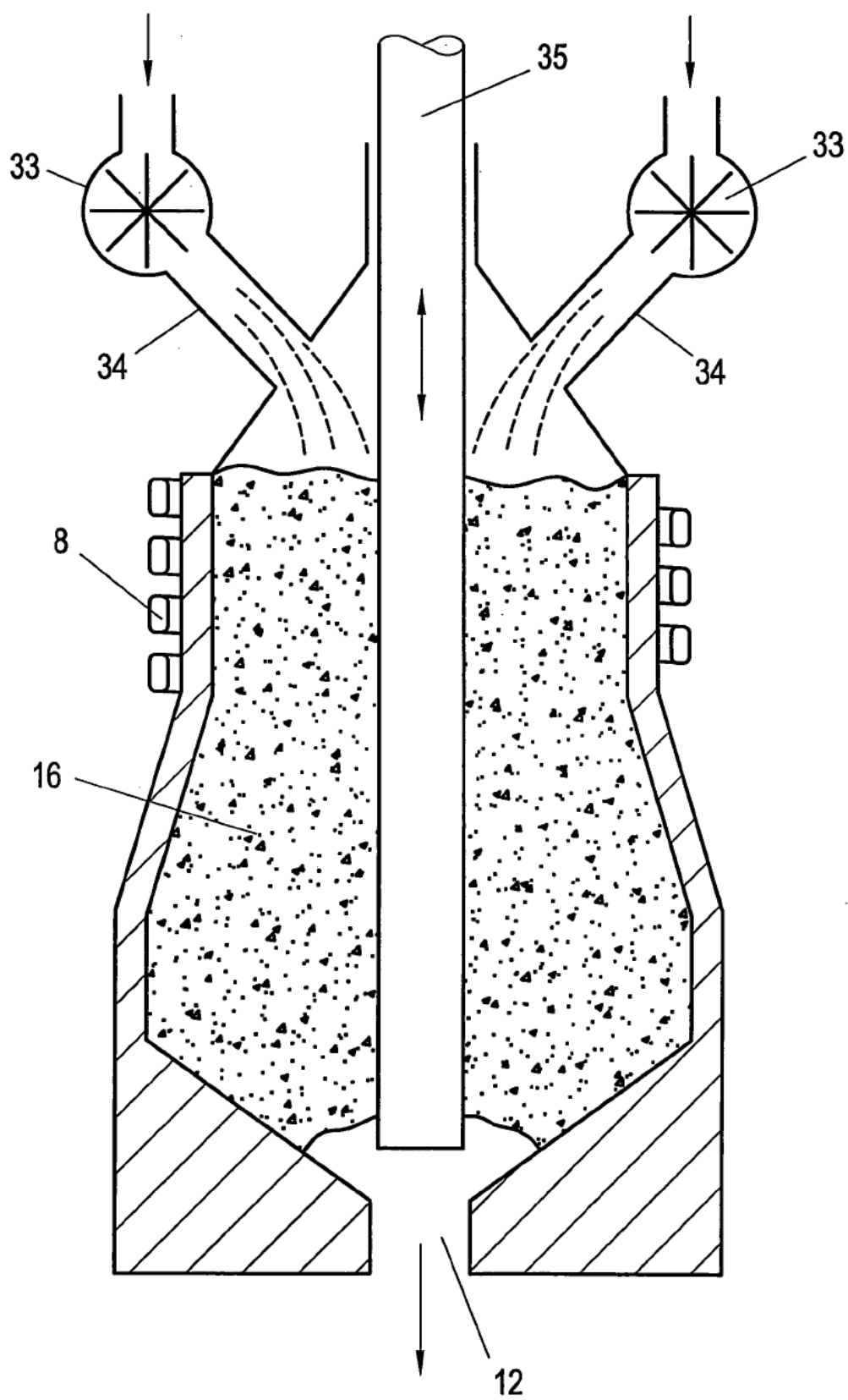


Fig. 5