

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 035**

51 Int. Cl.:

C22B 1/24 (2006.01)

C22B 1/242 (2006.01)

C22B 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2015 E 15474002 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 2975140**

54 Título: **Procedimiento de reciclaje de escoria secundaria en la fundición primaria de hierro**

30 Prioridad:

04.06.2014 SK 392014

04.06.2014 SK 752014

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

20.11.2019

73 Titular/es:

ECOFIRM S.R.O. (100.0%)

Trnavska 2998/2

010 08 Zilina, SK

72 Inventor/es:

JANCOVIC, PETER

74 Agente/Representante:

CONTRERAS PÉREZ, Yahel

ES 2 732 035 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 de reciclaje de escoria secundaria en la fundición primaria de hierro

5 El área de tecnología:

La invención se refiere al procedimiento de reciclaje de escoria secundaria en la fundición primaria de hierro.

Estado de la tecnología existente

10

La escoria se forma durante cada fundición del metal como desecho, o producto secundario, mientras que presenta características que permiten la fusión adecuada de la carga del metal y el tratamiento de la composición química del metal líquido. Los aditivos ayudan a formar la escoria que se añade sobre/en el metal fundido con el fin de purificar los elementos indeseables.

15

Después de la fundición primaria de la carga de hierro, el hierro fundido se refina por primera vez y se produce el denominado acero crudo. Después se vierte en el segundo horno, denominado horno de cuchara (LF)/horno de conservación y similares, donde se trata por segunda vez - el refinamiento secundario. Para la refinación de elementos no deseados tales como fósforo, azufre, hidrógeno, oxígeno, etc. se utilizan aditivos de cal, mezclas de magnesio, aluminio, ferroaleaciones. Todavía es posible tratar metal líquido añadiendo *legurs* para lograr la composición química deseada y luego verterlo en un producto final o producto semi-acabado.

20

La escoria primaria se procesa después del enfriamiento por tratamiento mecánico, cuyas salidas son metal separado y agregados de escoria de acero.

25

La escoria de refinación secundaria - la escoria secundaria, denominada también escoria de CaO o escoria de refinación, presenta, después del enfriamiento, un carácter bastante diferente de la escoria primaria. Ésta se desintegra y queda dispersa, a la vez que comprende partículas/elementos de naturaleza mineral (Tabla 1), inclusiones metálicas, recuperaciones de metales, o metales residuales. Por lo general, ésta se desmetaliza después del enfriamiento y se deposita la parte residual no metálica.

30

Un factor importante y una característica única de la escoria secundaria es su variabilidad dimensional. Las partículas de escoria se desintegran a una fracción más fina a lo largo del tiempo y debido al impacto de las condiciones ambientales naturales. El tiempo de desintegración varía mientras se enfría normalmente a la temperatura del aire circundante hasta una semana desde su aparición. Algunas tecnologías utilizan este comportamiento de las escorias para estabilización de productos de hormigón tales como, por ejemplo, el proceso ACERITA* que se basa en regar la escoria con agua, lo que provoca la hidratación del CaO activo y la estabilización de la escoria debido a ésta.

35

El procedimiento de reciclaje de escoria de refinación en horno de RH (Ruhrstahl Heraeus) se describe en el documento CN102994703 A de 27-03-2013, en el que el procedimiento incluye las siguientes etapas: enfriamiento de la escoria de refinación, trituración y clasificación, desmetalización, compactación, prensado de bolas, adición al proceso en horno de RH, la composición de la escoria de refinación se describe con más detalle. En este caso, se refina (escoria LF) del horno de RH, que se procesa de manera similar a la propuesta y se utilizará nuevamente en el mismo horno. El proceso de fundición se realiza en vacío. Se añade sólo 10 kg de escoria por 1 t de metal fundido. El resultado es la mejora de las capacidades de refinación de la escoria. Una solución de CN 102994703 sugiere una manera de reciclar la escoria que se produce durante la refinación de metal líquido en el horno de RH, que tiene sus características específicas. Una gran cantidad de hidrógeno no deseado, oxígeno y otros gases que producen cavidades, grietas o agrietamiento frágil del metal se elimina del horno de RH en vacío.

40

En el documento CN103045778 A de 17-04-2013 se describe la manera de reciclar la escoria de refinación durante la fundición de desechos de acero, en el que el procedimiento incluye las siguientes etapas: enfriamiento natural, desmetalización, trituración, y clasificación, y el uso escoria de refinación que tiene una fracción de 5-30 mm con una composición química específica se describe más adelante. También se determina la cantidad de 2-3 kg de escoria de refinación por tonelada y el tiempo durante el cual se utiliza la escoria de refinación. Existe también un procedimiento similar de procesamiento en el documento CN 103045778 A. El documento trata sobre la producción de acero al carbono en el convertidor y la escoria se añade en una cantidad de 2-3 kg/1 tonelada durante el vertido desde el convertidor al horno (fundición).

55

El procedimiento y el aditivo para el refinado del acero se mencionan en el documento US5397379 A de 14-03-1995, en el cual se describe el uso de gránulos y briquetas fabricados a partir de escoria de refinación reciclada, y se indica a continuación la composición ventajosa de la escoria de refinación. La escoria LF se utiliza en este caso como aditivo de fluidificación (liquidación) en aditivos de escoria. La escoria presenta unas características químicas

60

resultantes según la naturaleza del acero y en el documento se menciona que la escoria debe utilizarse como aditivo en el marco de la producción de acero de la misma naturaleza. Esto significa que la escoria de la producción de aceros al carbono debe utilizarse solamente en la producción de acero al carbono. La solución descrita en US5397379 utiliza escoria de refinación con adición de aditivos de refinación en una proporción determinada como aditivo que crea escoria que tiene un bajo punto de fusión. Es posible utilizar aditivos para la desulfuración de escorias, como el acondicionador de escoria o escoria sintética o de refinación similar.

La escoria LF de acuerdo con esta solución funciona como aditivo de fluidización efectivo para materias primas tal como CaO.

La composición del agente similar a la escoria para hornos LF para el refinado de hierro fundido y la forma de producción se describe en el documento CN101845536 de 29-09-2010, donde se menciona la composición química. El modo de preparación incluye las siguientes etapas: procesamiento de escoria de refinamiento LF con cal activa a una mezcla suelta que tiene el tamaño de fracción de 0,5 a 3 mm, prensado en seco, formación de gránulos en el tamaño de 25 a 30 mm y su posterior empaque impermeable. La cantidad de aditivo por tonelada de hierro se menciona más adelante. El documento CN 101845536 A trata de la producción de agente mediante la adición de otros aditivos. La solución de CN 101845536 A describe una forma de preparación de escoria de refinación, que consiste en una mezcla de escoria, cal y sosa en diferentes proporciones. Esta mezcla se procesa por tratamiento mecánico a la fracción requerida de 0,5 a 3 mm, la cual es briquetada posteriormente en forma sólida. El documento CN 101845536 A define varias combinaciones de concentraciones de materiales de entrada, por lo que la composición química resultante sería adecuada para su uso en el horno LF durante el refinado del acero crudo. Un inconveniente de la solución es la necesidad de mantener los productos producidos de esta manera en el medio ambiente libre de humedad. En este procedimiento, durante el proceso de vertido en el horno LF se añade al metal líquido máx. 6 kg de mezcla de escoria por 1000 kg de metal.

El uso de escoria de CaO de un horno de cuchara se describe en "Prof. Mihok in Hutnicke listy 2002/4-5 - Recyklácia demetalizovanej trosky z elektrickej oblukovej pece (Reciclaje de escoria desmetalizada del horno de arco eléctrico)". El uso de escoria de refinación en fundición primaria de acero apuntaba directamente a una influencia positiva para la desulfuración y la defosforización. Sin embargo, esta investigación nunca alcanzó un carácter real debido a la estructura heterogénea de la escoria y la carga problemática en el horno.

La escoria secundaria se utiliza para la producción de cementos de escoria debido a la favorable composición química. Pero los costes significativamente más elevados para la manipulación de la planta de cemento como costes para la extracción de material tradicional son un inconveniente. Por lo tanto, es más efectivo desechar este valioso material en muchos países.

El documento US2009049955 A1 de 26-02-2009 describe una recuperación de la escoria de metalurgia secundaria de una planta de producción de acero que implica enfriar la escoria mediante el paso de aire y/u otro gas, y después transformar las fases presentes en la masa en polvo y extraer el polvo.

La recuperación y el reciclaje de residuos del proceso de producción de acero en un horno de arco eléctrico (HAE) u otra metalurgia secundaria bajo un proceso de escoria comprenden la recuperación de la escoria, la selección y recolección del material tratado, y la inyección neumática del material tratado en un horno de arco eléctrico u otra metalurgia secundaria bajo un proceso de escoria.

El procedimiento de acuerdo con US2009049955 A1 de 26-02-2009 incluye la descomposición acelerada de la escoria por enfriamiento forzado a través de un fluido de enfriamiento, por insuflación de un gas de reacción o por vuelco y/o vibración de la propia masa de escoria. La descomposición de la escoria se produce por el volcado de una rejilla a otra en el mismo módulo o por vibración de por lo menos una rejilla de soporte en un entorno y una atmósfera controlados. La etapa de selección y recolección comprende el proceso de desferrificación y un proceso de cribado dimensional.

El documento US2009049955 A1 de 26-02-2009 describe la recuperación de la escoria de metalurgia secundaria de una planta de producción de acero que implica enfriar la escoria mediante el paso de aire y/u otro gas, después transformar las fases presentes en la masa en polvo y extraer el polvo.

La recuperación y el reciclaje de residuos del proceso de producción de acero en un horno de arco eléctrico (HAE) u otra metalurgia secundaria bajo un proceso de escoria comprenden la recuperación de la escoria, la selección y recolección del material tratado, y la inyección neumática del material tratado en horno de arco eléctrico u otra metalurgia secundaria bajo proceso de escoria.

El procedimiento de acuerdo con US2009049955 A1 de 26-02-2009 incluye la descomposición acelerada de la escoria por enfriamiento forzado a través del fluido de enfriamiento, por insuflación de un gas de reacción o por

vuelco y/o vibración de la propia masa de escoria. La descomposición de la escoria se produce por el volcado de una rejilla a otra en el mismo módulo o por vibración de por lo menos una rejilla de soporte en un entorno y una atmósfera controlados. La etapa de selección y recolección comprende el proceso de desferrificación y un proceso de cribado dimensional.

5

Descripción de la invención

Los inconvenientes mencionados se eliminan considerablemente mediante el procedimiento de reciclaje de escoria secundaria en fundición primaria de hierro, con la producción de aditivos de la escoria de refinación secundaria del acero, que consiste en el procesamiento mecánico en forma de briquetas, agregados y metal residual de una manera no térmica. El propósito es convertir los desechos de la refinación secundaria del acero en forma sólida, para que pueda cargarse al horno en la fundición primaria de hierro, para lograr un producto de forma, resistencia y composición química estables.

15 La escoria del horno de cuchara (LF) - la escoria secundaria en el procedimiento propuesto, no se utiliza de nuevo después del procesamiento en el mismo nivel de producción de acero, sino en la fundición primaria - es decir, en la re-fundición de carga de metal (sólido, no líquido). El volumen de escoria secundaria procesada cargada en forma de partículas sólidas es muchas veces mayor que en los procesos conocidos anteriormente, lo que genera beneficios económicos y ambientales mucho mayores. No es necesario agregar otros aditivos, o aditivos que crean escoria, respectivamente, a la mezcla en la producción de briquetas en el procedimiento propuesto en comparación con el estado de la técnica. Es posible utilizar, después de la preparación mecánica para fracciones particulares, la escoria secundaria en su estado original sin tratamiento previo. Es posible agregar aditivos a la mezcla briquetada para reducir costes de entrada, ya que los materiales pasados por tamiz tienen un precio de compra menor que la pieza. Otra ventaja del procedimiento propuesto se basa principalmente en el hecho de que, después de la fundición de la carga de metal (fundición primaria), el "producto reciclado" de la escoria secundaria llega a la parte superior del acero bruto fundido y presenta, debido a ello, un efecto de recubrimiento principal en lugar de efectos de purificación y fluidificación, etc. Esto se debe al hecho de que la escoria secundaria reciclada tiene menos ingredientes activos que los aditivos puros que crean escoria, pero no tiene una influencia negativa en el proceso de fundición primaria de la carga de metal por su composición. Pero es ventajoso utilizar escoria secundaria reciclada, ya que esto garantizará una función de cobertura y reemplazará a muchos de los aditivos puros que crean escoria.

30

Tabla 1

Composición química típica de escoria de refinación secundaria de acero	
Ingrediente	% en peso
Fe tot.	0-35
MnO	0-5
S ₁ O ₂	2-35
CaO	15-85
MgO	0-15
Al ₂ O ₃	1,5-35
P ₂ O	0-3
Cr ₂ O ₃	0-2
S	0-1,5
otros aditivos	0-15

Tabla 2

Ejemplo de composición fraccionada de residuos procesados	
Fracción [mm]	% en peso
más de 8	10,01
8-4	8,53
4-2	12,06
2-1,2	11,50
1,2-0,71	8,91
0,71-0	48,99

35

La escoria secundaria, desde su formación, se enfría a la temperatura del aire circundante durante varios días o semanas. Posteriormente, se desmetaliza - es decir, las partículas ferríticas (magnéticas) que se utilizan como carga metálica junto con otros desechos se separan mediante un imán.

La escoria secundaria desmetalizada se procesa mecánicamente y se clasifica en diferentes salidas de acuerdo con el carácter: I) La escoria pasada por tamiz de fracción de 12-50 mm, II) escoria pasada por tamiz de fracción de 0-12 mm, III) metal separado de escoria pasada por tamiz, IV) metal separado de escoria pasada por tamiz.

- 5 En la producción de acero pueden utilizarse directamente otras tres salidas, excepto la escoria pasada por tamiz de fracción de 0-12. Las salidas metálicas se utilizan como chatarra y la escoria pasada por tamiz de 12-50 mm se utiliza como sustitución parcial de la cal.

10 La escoria pasada por tamiz 0-12 mm se procesa para compactarla en una forma y una resistencia mecánicamente estables, por lo que sería posible cargarla en un horno y se carga junto con la escoria pasada por tamiz de una fracción de 12-50 mm.

15 La proporción entre partículas no metálicas de escoria secundaria y partículas metálicas es de entre un 2 y un 99% en peso. Las fracciones particulares de los productos no están estrictamente prescritas. La composición fraccional se selecciona de acuerdo con las posibilidades tecnológicas del dispositivo de compactación y también de acuerdo con los requisitos del tamaño de las materias primas de entrada en la unidad de fusión de las acerías. Si la carga de la materia prima fuera demasiado pequeña, ésta se quemaría durante el proceso de carga. Si fuera demasiado grande, no es necesario fundirla completamente durante el proceso de fusión. Es posible implementar el siguiente grado de clasificación en algunos casos y pueden obtenerse otras fracciones. Nuevamente, es cierto lo mencionado anteriormente sobre la utilización posterior en el proceso de fundición.

La salida de la compactación es briqueta/gránulo/bloque u otra composición mecánicamente resistente y dimensionalmente estable de varios tamaños.

25 La escoria secundaria se procesa para salidas determinadas, por lo que podría ser posible utilizarla adicionalmente en fundición primaria de acero - es decir, para fundición de cargas metálicas (chatarra de acero, arrabio, otros residuos de acero, etc.), con el fin de reemplazar la cal que se usa junto con otros aditivos para refinación (el denominado tratamiento primario/refinación de acero -> la producción es acero en bruto). La escoria de la fundición primaria se utiliza comúnmente como Agregado de Escoria de Acero (SSA).

30 El ciclo descrito de manera simplificada permite utilizar los residuos del tratamiento secundario/final como materia prima en la fundición primaria - la escoria secundaria tiene una composición química adecuada para ser utilizada en la fundición primaria en cierto volumen en lugar de cal.

35 Ejemplo de alterar la cal con la escoria: La escoria secundaria comprende, parcialmente, la cal dado que ésta surge, con excepción de otros aditivos, de añadir la cal pura a la fundición. Pero es posible añadir la cal pura también en la escoria secundaria antes de compactarla en una forma compacta, lo que tendrá el efecto de aglutinante y así como de aditivo que crea la escoria en la fundición primaria.

40 Es posible utilizar una combinación de 1000 kg de escoria secundaria + 500-1000 kg de cal en 55-60 toneladas de acero bruto en lugar de 1600 kg de cal.

45 El resultado es que, al producirse uno de los residuos - la escoria secundaria desaparece y, después, que no es necesario utilizar tanta cal en la fundición primaria del acero, lo que se traduce en beneficios económicos.

Ejemplos de realización de la invención.

Ejemplo 1

50 Compactación de escoria secundaria por medio de prensado por vibración.

El procedimiento de reciclaje de escoria secundaria en la fundición primaria de hierro, mientras que la escoria secundaria se trata mediante las siguientes etapas: enfriamiento natural, desmetalización, procesamiento mecánico y clasificación, compactando su parte pasada por tamiz (0-12 mm) en forma compacta, mientras que no es posible compactar la escoria sólo mediante el prensado con prensa de vibración, por lo que se añade el aglutinante. El aglutinante es cemento Portland; su relación en la mezcla es de entre un 2 y un 35% en peso. La mezcla se mezcla durante el tiempo necesario para formar una estructura homogénea con/sin adición de poca agua hasta lograr una mezcla homogénea. La mezcla se forma en el dispositivo de formación - prensa de vibración que tiene parámetros comunes. Los productos listos se secan en unas alfombrillas 2-14 días en condiciones atmosféricas normales. La resistencia a la compresión en verde de las briquetas es suficiente para no romperse al caer desde una altura de 2 m, por lo que sería posible manipularlas con maquinaria pesada. La humedad promedio después del secado es de hasta un 8%. La escoria secundaria con aditivos metalúrgicos, que son, por ejemplo, cal, mezclas de magnesia, carburo de calcio, calizas, ferroaleaciones, se añade como aditivo en la fundición primaria, mientras que la escoria

pasada por tamiz de fracción de 0-12 mm que previamente se ha compactado en una forma compacta, escoria pasada por tamiz de fracción de 12-50 mm se utilizó en estado original sin tratamiento previo. La relación en peso de escoria secundaria tratada frente a cal utilizada es 1:0,5-10.

5 Ejemplo 2

Compactación de escoria secundaria mediante prensado a alta presión.

10 El procedimiento de reciclaje de escoria secundaria en la fundición primaria de hierro, mientras que la escoria secundaria se trata mediante las siguientes etapas: enfriamiento natural, desmetalización, procesamiento mecánico y clasificación, compactando su parte en forma compacta mediante prensado a alta presión. La alta presión se consigue en una presión cilíndrica o en presiones de pistón hidráulico. No es necesario utilizar ningún aglutinante en tales dispositivos que sean capaces de producir tal presión que las partículas de material se encuentren tan cerca unas de otras que produzca su relación mutua debido a fuerzas de Van der Waals. No es necesario secar productos terminados, ya que el aglutinante no es necesario. La salida es siempre material prensado con tal intensidad que tiene una forma y una resistencia estable para permitir su manipulación por parte de maquinaria pesada. La escoria secundaria con aditivos metalúrgicos, que son, por ejemplo, cal, mezclas de magnesita, carburo de calcio, calizas, ferroaleaciones, se añaden como aditivos en la fundición primaria, mientras que la escoria pasada por tamiz de fracción de 0-12 mm que previamente se ha compactado en una forma compacta, escoria pasada por tamiz de fracción de 12-50 mm se utilizó en estado original sin tratamiento previo. La relación en peso de escoria secundaria tratada frente a cal usada es 1:0,5-10.

Aplicabilidad industrial:

25 La invención define el procedimiento de reciclaje de escoria secundaria en la fundición primaria de hierro y su reciclaje en un producto valioso que puede utilizarse para reemplazar las materias primas de refinación utilizadas en volver a fundir la carga de metal en la producción de acero, tal como las mezclas de cal y magnesita, carburo de calcio, ferroaleaciones, cal, desulfurizador, desoxidantes y similares.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de reciclaje de escoria secundaria en fundición primaria de hierro mientras que la escoria secundaria se trata mediante las siguientes etapas - enfriamiento natural, desmetalización, procesamiento mecánico y clasificación, compactación de su parte en una forma compacta, caracterizado por el hecho de que la escoria secundaria con aditivos metalúrgicos se agrega como un aditivo en la fundición primaria del hierro dentro de la mezcla con cal añadida en la relación de peso de 1:0,5-10, en el que la escoria pasada por tamiz de fracción de 0-12 mm se compacta en forma compacta, la escoria pasada por tamiz de fracción de 12-50 mm se utiliza en su estado original sin tratamiento previo.
- 10 2. Procedimiento de reciclaje de escoria secundaria en la fundición primaria de hierro de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la escoria pasada por tamiz de fracción de 0-12 mm se compacta en forma compacta por prensado con vibración con la adición de 2-35% en peso del aglutinante y después se seca de 5 horas a 1-7 días en condiciones atmosféricas estándar, dependiendo del aglutinante utilizado.
- 15 3. Procedimiento de reciclaje de escoria secundaria en la fundición primaria de hierro de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el aglutinante es cemento Portland, melaza, cal, lechada de cal, cemento de magnesio, bentonita, o sus combinaciones.
- 20 4. Procedimiento de reciclaje de escoria secundaria en la fundición primaria de hierro de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la escoria pasada por tamiz de fracción de 0-12 se compacta en forma compacta mediante prensado a alta presión para que se produzca interrelación de las partículas a través de fuerzas de Van der Waals.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 *Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.*

Documentos de patentes citados en la descripción

- | | | |
|----|---|--|
| 10 | <ul style="list-style-type: none">• CN 102994703 A [0007]• CN 20130327 [0007]• CN 102994703 [0007]• CN 103045778 A [0008]• CN 20130417 [0008] | <ul style="list-style-type: none">• US 19950314 B [0009]• CN 101845536 [0011]• CN 20100929 [0011]• CN 101845536 A [0011]• US 2009049955 A1 [0014] [0016] [0017] [0019] |
| 15 | <ul style="list-style-type: none">• US 5397379 A [0009] | <ul style="list-style-type: none">• US 20090226 B [0014] [0016] [0017] [0019] |

Literatura no de patentes citada en la descripción

- | | |
|----|--|
| 20 | <ul style="list-style-type: none">• PROF. MIHOK. Recyklácia demetalizovanej trosky z elektrickej oblukovej pece (Recycling of de-metalized slag from electric arc furnace). Hutnicke listy, April 2002 [0012] |
|----|--|