

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 583**

51 Int. Cl.:

C21C 7/00 (2006.01)

C21C 5/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2008 PCT/AU2008/000637**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.11.2008 WO08134822**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2008 E 08733455 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 2155914**

54 Título: **Mejoras en la producción de ferroaleaciones**

30 Prioridad:

07.05.2007 AU 2007902386 P

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

29.04.2020

73 Titular/es:

**NEWSOUTH INNOVATIONS PTY LIMITED
(100.0%)
Rupert Myers Building Gate 14 Barker Street
UNSW
Sydney NSW 2052, AU**

72 Inventor/es:

SAHAJWALLA, VEENA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 757 583 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

Mejoras en la producción de ferroaleaciones

Campo técnico

5 Se describe un método mejorado para producir ferroaleaciones (tales como acero) en un horno de arco eléctrico (EAF). El método usa un aditivo que puede mejorar la eficacia de la combustión del procedimiento en el EAF. El aditivo también puede funcionar como un agente de espumación de escoria, agente de reducción, combustible y/o como un recarburizador.

Antecedentes de la técnica

10 A nivel internacional, hay cada vez más problemas tanto con la eliminación de plásticos como la eliminación de productos de desecho del plástico y caucho (tales como neumáticos). Al mismo tiempo, la industria del acero en todo el mundo se enfrenta a presiones para minimizar su impacto en el entorno, por ejemplo, reduciendo el consumo de combustible (típicamente coque).

15 Los documentos US5 554 207 y JP2004-052002 describe cada uno un procedimiento en el que se combina polvo de desecho del horno de arco eléctrico (EAF) con plástico de desecho para formar un sólido que después se añade al EAF. Por otra parte, el documento WO2006/024069 (del mismo solicitante) enseña la adición de un polímero que contiene carbono no aglomerado a un EAF.

En altos hornos, se ha propuesto la carga de plástico como un sustituto del combustible y para reducir las emisiones de CO₂. Además, el documento US4 175 949 describe cortar en trozos y cargar neumáticos gastados en un alto horno para sustituir parte del coque.

20 El documento US5 322 544 describe un método para fundir acero usando metal de desecho y neumáticos de automóviles de desecho. En el método el metal de desecho y los neumáticos de caucho de desecho enteros se depositan en un horno de arco eléctrico, y se realiza la combustión de los neumáticos de caucho de desecho enteros con aire u oxígeno para proporcionar una fuente auxiliar de calor para fundir el metal de desecho. Este documento enseña que se prefieren los neumáticos de caucho de desecho enteros para así controlar la combustión (es decir, si se usaran neumáticos de caucho de desecho en trozos, la combustión se produciría demasiado rápido y generaría una cantidad indeseable de calor, y también podrían escapar humos del EAF antes de poder sustituir la cubierta). Por otra parte, el documento US 4 175 949, enseña el desmenuzados de los neumáticos antes de la carga, ya que en un alto horno se pueden ajustar la combustión excesiva y el calor elevado (y es probable que sea deseable).

30 El documento US2003/0066387 describe un procedimiento para fundir acero usando metal de desecho y caucho de desecho en un horno de arco eléctrico. En este procedimiento, el metal de desecho y caucho de desecho (que puede ser entero, desmenuzado o picado) se combinan y depositan en un horno de arco eléctrico, y se realiza la combustión del caucho usando oxígeno o gas natural. Este documento enseña que las bandas de acero de los neumáticos de caucho se pueden incluir en el caucho de desecho, convirtiéndose las bandas de acero en parte del acero fundido en el horno de arco eléctrico. Este documento también enseña que se prefieren los neumáticos de caucho de desecho enteros para así controlar la velocidad de combustión.

35 El documento JP 2008 073635 (Ariake Kougyo) se dirige a proporcionar un paquete que comprende una composición, que se puede usar como residuo de hierro y se usaba hasta ahora en la fabricación de acero a partir de un artículo a tratar. El paquete contiene una pieza de filamentos cortos que comprende alambres de talón y/o alambres de acero recubiertos de un neumático de desecho producidos en una etapa de tratamiento de neumáticos de desecho para manejar como tratamiento de desechos industriales, o un artículo que se va a tratar que contiene componentes de filamentos cortos que comprende alambres de talón y/o alambres de acero que se sometían a tratamiento de incineración y que tenían un peso y volumen adecuados. El paquete a tratar que contiene componentes de filamentos cortos se trata usando un medio magnético para separar y recoger los componentes de filamentos cortos para llenar un tambor por medios mecánicos, el tambor se comprime y se sella para obtener el paquete.

40 El documento US2005229743 describe la adición de neumáticos de desecho como una fuente de carbono y fuente de calentamiento en un procedimiento de fabricación de acero, pero el acero insertado en los neumáticos permanece en los neumáticos cuando se añaden al horno.

50 En resumen, el estado de la técnica enseña que cuando se introducen neumáticos de caucho de desecho en un horno, también se introduce el acero presente en los mismos, de modo que la adición del acero es beneficiosa, en cuanto que suministra acero adicional al horno, y no se ve como perjudicial.

Resumen de la descripción

Al contrario de las enseñanzas del estado de la técnica, en un primer aspecto se proporciona un método para producir una ferroaleación en un horno de arco eléctrico, comprendiendo el método las etapas de:

(i) eliminar y separar el acero de un material orgánico triturado que contiene carbono y acero que consiste en un material de caucho o un polímero de un material compuesto polimérico reforzado con acero, para producir un producto material orgánico que contiene carbono sin el acero; y

5 (ii) cargar el horno que lleva a cabo la producción de acero con el producto material orgánico producido en la etapa (i).

Se ha observado en un procedimiento en EAF que los productos volátiles liberados del material orgánico que contiene carbono cargado en el EAF tienen una función en la mejora de la eficacia de la combustión en el EAF. El producto de (i) puede mejorar más la eficacia de la combustión del procedimiento del EAF porque, si no se separa el acero, la eficacia de la combustión disminuye proporcionalmente. Esto se debe a una menor proporción de productos volátiles que son liberados del material orgánico que contiene carbono. Cuando hay una mayor proporción del material orgánico entonces hay una mayor proporción de productos volátiles liberados.

La eficacia de la combustión mejorada también se debe al hecho de que el acero tiene un contenido de carbono relativamente menor que muchos materiales orgánicos que contienen carbono, en especial polímeros y cauchos.

Además, la materia volátil liberada de los materiales orgánicos proporciona, con respecto al acero, un efecto de superficie específica mejorado, lo cual también aumenta la eficacia de la combustión.

Si el acero está ausente, el producto de (i) también puede tener una función mejorada como un agente de espumación de la escoria (es decir, produciendo mejor espumación de la escoria en el EAF con respecto a un material que contiene acero). En un horno de arco eléctrico la mayor espumación de la escoria cubre mejor el baño de metal fundido y mantiene mejor el calor del baño (es decir, aísla) y esto conduce a un consumo de electricidad considerablemente reducido en el EAF.

Además, si el acero está ausente, el producto de (i) también puede tener una función mejorada como agente de reducción, como un combustible y/o como un recarburizador en la producción de ferroaleación en el EAF. En relación con esto, el producto de (i) puede producir mejor una reducción del/de los óxidos de metales presentes en la alimentación del horno y/o generados durante el procesamiento del metal; y/o actuar de una forma mejorada como una fuente de combustible, o como un recarburizador mejorado para aumentar la cantidad de carbono presente con hierro en la ferroaleación final producida. Por ejemplo, en hornos de arco eléctrico, la fuente de combustible primaria ha sido la electricidad.

Por lo tanto, el producto de (i) puede mejorar la combustión en el EAF y la eficacia energética (que da como resultado el uso de menos electricidad), puede reducir el consumo (y por lo tanto el coste) de fuentes de carbono tradicionales tales como coque y carbón, y también puede sustituir o reducir el uso de recarburizadores del EAF caros tales como carbón de antracita y grafito.

En una forma el material orgánico que contiene carbono es un material de caucho porque, en aplicaciones industriales, es muy probable que dichos materiales estén reforzados con acero (p. ej., neumáticos que contienen acero). Sin embargo, el material orgánico que contiene acero también puede comprender un polímero como se encuentra en un material compuesto polimérico reforzado con acero (una familia relativamente nueva de materiales compuestos). Dichos materiales compuestos poliméricos pueden usar polímeros termoestables y basados en resinas cementosas y tienen aplicaciones estructurales y en construcción.

Cuando se usa el término "caucho" en la presente memoria, se pretende incluir material de caucho tanto sintético como obtenido de modo natural. Los materiales de caucho sintéticos incluyen polímeros derivados de la polimerización de monómeros tales como isopreno (2-metil-1,3-butadieno), 1,3-butadieno, cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno) e isobutileno (metilpropeno). El material de caucho natural se obtiene del látex natural del árbol del caucho *Hevea brasiliensis* (Euphorbiaceae), y de plantas que contienen látex tales como ficus (*Ficus elastica*), euphorbias, y diente de león común.

Cuando se usa el término "ferroaleación" en la presente memoria, se pretende incluir una amplia variedad de aleaciones de hierro-carbono (incluyendo aceros) y otras aleaciones basadas en hierro-carbono y/o hierro, que incluyen ferrocromo, ferrocromo-silicio, ferromanganeso, ferrosiliciomanganeso, ferrosilicio, magnesio-ferrosilicio, ferromolibdeno, ferromolibdeno, ferrotitanio, ferrotungsteno, ferrovanadio, ferrocirconio, etc.

Cuando se usa el término "acero" en la presente memoria (es decir, en relación con el material orgánico que comprende acero), se pretende incluir aleaciones de acero convencionales, ferroaleaciones (como se han definido antes) y otros materiales que tienen una proporción o mezcla (sea grande o pequeña) de dicho acero y aleaciones de acero.

En una forma, la etapa (i) de eliminar el acero del material orgánico que contiene carbono comprende:

(a) triturar el material orgánico que contiene carbono que comprende acero; y

(b) separar el acero del producto (a).

La etapa (a) de trituración puede comprender uno o más de cortar, fragmentar, trocear, moler o desmenuzar el material. Por ejemplo, el material se puede triturar para así producir un tamaño de partículas menor de aproximadamente 1 mm. Se pueden usar aparatos disponibles en el mercado usados para triturar plásticos y neumáticos.

- 5 La etapa (b) de separación puede comprender someter el producto triturado de (a) a un campo magnético (p. ej., en una unidad de separación magnética disponible en el mercado) para separar de forma magnética el acero del resto del producto triturado.

Por lo tanto, el material cargado en el EAF puede estar en una forma triturada óptima, lista para la combustión.

- 10 En una forma más típica la fuente del material orgánico que contiene carbono es un neumático, comprendiendo los neumáticos modernos casi siempre acero para aumentar la resistencia y el refuerzo. El neumático puede ser de cualquier tipo de vehículo. Por lo tanto, en la etapa (i), el método comprende eliminar el acero de un neumático antes de cargarlo en el EAF. También se debe indicar que los neumáticos están hechos de diversos tipos de caucho tales como caucho natural, caucho isopreno, caucho estireno-butadieno, caucho butilo y caucho cloropreno. El caucho estireno-butadieno es el caucho sintético más común y el más ampliamente usado para la fabricación de neumáticos.

- 15 Cuando se carga en el horno el material orgánico que contiene carbono se puede quemar al menos parcialmente y producir un residuo carbonoso. Cuando se quema, el material orgánico puede actuar como un combustible. El residuo carbonoso después se puede oxidar para producir espumación de la escoria. El residuo puede funcionar adicionalmente como un agente de reducción o recarburizador. Por lo tanto, el material orgánico que contiene carbono cargado en el horno puede funcionar como un precursor de la espumación de la escoria. Por lo tanto, también puede funcionar como un precursor del recarburizador o precursor del agente de reducción.

- 20 Aunque en la etapa (ii) el material orgánico que contiene carbono puede comprender el único aditivo cargado en el horno, en una forma el material orgánico se carga en el horno con otra fuente de carbono. Esta otra fuente de carbono puede quemarse ella misma para actuar como un combustible. También puede contribuir a la espumación de la escoria, y puede funcionar como un agente de reducción o recarburizador. La otra fuente de carbono puede ser carbón, coque, residuos de carbón, carbón vegetal o grafito.

Como un ejemplo, el material orgánico que contiene carbono y otra fuente de carbono se pueden cargar en el horno aproximadamente en relaciones en peso que varían tales como 1:1, 3:7, 1:4, 1:9, etc. También, la relación seleccionada finalmente se puede determinar con respecto a las características de un horno particular.

- 30 En una forma, el material orgánico que contiene carbono es un material de desecho. La carga de un material de desecho en el horno proporciona un medio eficaz de eliminación del material de desecho, que de lo contrario plantea problemas medioambientales.

- 35 En una forma, el material orgánico que contiene carbono comprende átomos de C, H y opcionalmente solo O. Aunque pueden estar presentes otros elementos en el material (p. ej., N, S, P, Si, halógenos, etc.) estos otros elementos pueden interferir con la producción de ferroaleaciones y/o producir contaminantes, sustancias polucionantes, gases nocivos, etc. Por lo tanto, seleccionando juiciosamente el material orgánico que contiene carbono, se puede evitar la formación de gases nocivos y otros productos perjudiciales o dañinos.

- 40 En un segundo aspecto se proporciona, en la producción de una ferroaleación en un horno de arco eléctrico, el uso de un material orgánico que contiene carbono del cual se ha eliminado el acero para aumentar la eficacia de la combustión en el EAF.

El uso del material orgánico que contiene carbono puede ser en la producción de una ferroaleación de acuerdo con el método del primer aspecto.

En un tercer aspecto se proporciona un método para producir una ferroaleación en un horno de arco eléctrico, comprendiendo el método las etapas de:

- 45 - cargar el horno con materia prima para la ferroaleación;
 - calentar la materia prima en el horno hasta un estado fundido; y
 - cargar el horno con un material orgánico que contiene carbono del cual se ha eliminado el acero.

- 50 El material orgánico que contiene carbono se puede cargar en una forma de manera que se queme en el horno y libere energía térmica a la aleación/material prima fundida y genere una sustancia que espume la escoria. En relación con esto, el material orgánico que contiene carbono puede estar triturado según el primer aspecto.

El material orgánico que contiene carbono se puede cargar con un agente adicional. El agente adicional puede ser la otra fuente de carbono como se define en el primer aspecto.

El material orgánico que contiene carbono también se puede cargar con la materia prima en el horno. Por ejemplo, el horno se puede haber calentado ya cuando se cargan en el mismo la materia prima y el material orgánico que contiene carbono (es decir, en un modo de operación continua del horno).

El método del tercer aspecto por lo demás puede ser como se define en el primer aspecto.

- 5 En un cuarto aspecto, se proporciona un método para producir una ferroaleación en un horno de arco eléctrico, comprendiendo el método las etapas de:

(i) triturar un neumático; y

(ii) cargar el horno con el producto de la etapa (i).

- 10 En el cuarto aspecto el neumático se puede triturar por uno o más de corte, fragmentación, troceado, molienda o desmenuzado. Típicamente el neumático se tritura de forma que se produzca un tamaño de partículas de aproximadamente 1 mm o menos.

Cuando se tritura y antes de cargar, el neumático también se puede someter a una etapa de separación en la que se elimina el acero presente en el neumático.

- 15 En un quinto aspecto, se proporciona un sistema para determinar la reciclabilidad de un caucho en un horno de producción de ferroaleación que usa una materia prima que contiene carbono.

El sistema comprende las etapas de:

- obtener un valor de un parámetro de un caucho que refleja la capacidad del caucho para la combustión;

- comparar ese parámetro con uno o más valores del parámetro obtenidos de uno o más de otros cauchos, polímeros y/o fuentes de carbono no orgánicas;

- 20 - desarrollar un intervalo o escala a partir de estos valores del parámetro.

En una forma, el parámetro puede ser la cantidad de energía producida durante la combustión en el horno (p. ej., valor calorífico).

Breve descripción de los dibujos

- 25 Sin perjuicio de otras realizaciones que pueden estar dentro del método para producir una ferroaleación como se definen en el resumen, ahora se describirán realizaciones específicas del método, solo a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos que acompañan en los que:

- La figura 1 muestra un diagrama esquemático de un horno tubular de caída (DTF) configurado para simular un horno de arco eléctrico, como se describe en el ejemplo 1;

- 30 - Las figuras 2A y 2B representan gráficamente, respectivamente, para el polipropileno y caucho de neumático, la eficacia de la combustión frente al contenido en % en peso, en una mezcla de aditivos del horno con coque, usando los valores obtenidos del DTF de la figura 1;

- La figura 3(a) muestra respectivamente los espectros de XRD de un residuo carbonoso para el coque y para una mezcla de 70% de coque, 30% de polipropileno antes y después de hacerlos reaccionar en el horno tubular de caída de la figura 1;

- 35 - La figura 3(b) muestra respectivamente los espectros de XRD de un residuo carbono para el coque y para una mezcla de 70% de coque, 30% de caucho de neumático (SBR) antes y después de hacerlos reaccionar en el horno tubular de caída, de la figura 1; y

- La figura 4 muestra el patrón de XRD (análisis de picos) para una mezcla de 70% de coque, 30% de caucho de neumático (SBR) después de hacerlos reaccionar en el horno tubular de caída, de la figura 1.

40 Descripción detallada de realizaciones específicas

Durante estudios exhaustivos de la producción de acero en EAF, se observó que el uso de materiales orgánicos que contienen carbono, específicamente polímeros, en la fabricación de acero en EAF podía proporcionar lo siguiente:

- 45 - Un combustible auxiliar o fuente de energía suplementaria. Dentro del horno, a temperaturas de operación muy altas, las cadenas poliméricas se rompen. Los productos de escisión de estos polímeros son hidrocarburos de longitud de cadena menor, que sufren combustión fácilmente, dando CO e H₂. El calor liberado durante la reacción de combustión se puede usar como energía suplementaria.

- Una fuente de carbono. Los residuos carbonosos después de que las mezclas de coque/plásticos se han consumido pueden proporcionar la espumación de la escoria eficaz.

En un desarrollo sorprendente, se propuso que un caucho (p. ej., de neumáticos usados o de desecho) se podría introducir en una producción de acero en EAF. Se supuso que, a las altas temperaturas usadas en la producción de acero en el EAF, el caucho una vez introducido en el horno se quemaría (actuando así como un combustible) y produciría un producto residual carbonoso. Sin embargo, la presencia de acero, por ejemplo en los neumáticos de caucho podría disminuir este efecto, de modo que se llevaron a cabo investigaciones sobre el caucho en ausencia de acero (es decir, con el acero eliminado del caucho antes de la carga en el horno). Posteriormente, se propuso que también se podrían introducir otros polímeros que contienen carbono con ausencia de acero (p. ej., derivados de materiales compuestos poliméricos reforzados con acero de desecho) en la producción en arco eléctrico de ferroaleaciones y producir de nuevo un producto residual carbonoso.

Se observó además que el producto residual carbonoso después podía producir espumación de la escoria en la producción de acero en EAF, y opcionalmente podía funcionar también como un agente de reducción (p. ej., en la producción de otras ferroaleaciones), y opcionalmente funcionar también como un recarburizador.

Se llevó a cabo la caracterización estructural de residuos carbonosos en diferentes mezclas de coque-plástico y coque-caucho introducidas en un horno tubular de caída (figura 1, que simula condiciones de operación que pueden experimentar en un EAF) para eficacias de combustión observadas. Los resultados se exponen en la figura 2.

También se llevó a cabo el análisis para determinar los residuos carbonosos que posteriormente conducirían a la espumación de la escoria líquida en un EAF, que podían tener una capacidad de reducción y/o disolución de carbono mejorada en una ferroaleación fundida. Los resultados de la caracterización estructural se exponen en las figuras 3 y 4.

Ejemplos

Ahora se proporcionarán ejemplos no limitantes de métodos para producir una ferroaleación.

Ejemplo 1

Detalles experimentales:

Los análisis de muestras de coque, polipropileno y caucho (las dos últimas sin nada de acero) se resumieron primero, como se expone en la tabla 1.

Tabla 1. Análisis de coque, polipropileno y caucho

Coque metalúrgico - Análisis proximal (%)	
Productos volátiles	3.00
Carbón fijo	78.70
Cenizas	18.3
Humedad	1.30
Azufre total	0.32
Valor calorífico MJ/kg	28.00-31.00

Componentes	Polipropileno (PP)	Caucho
Carbono %	83.8	85.48
Hidrógeno %	13.9	6.96
Azufre %	2.3	1.68
Nitrógeno %	-	0.25
Valor calorífico MJ/kg	45.00	40.16

Se llevaron a cabo los estudios de combustión con coque metalúrgico disponible en el mercado. Las muestras de polipropileno y neumáticos (caucho estireno butadieno) se obtuvieron de la industria. Ambos materiales poliméricos se trituraron en una trituradora de mandíbula y molino vibrador para obtener un tamaño de partículas de menos de 1.0 mm. Las composiciones de las mezclas de coque/polipropileno y coque/caucho investigadas eran - 70:30, 80:20 y 90:10.

Las reacciones de combustión se llevaron a cabo en un horno tubular de caída (DTF), mostrándose el diagrama esquemático del DTF en la figura 1.

Los parámetros de operación se ajustaron de forma precisa mediante ensayos repetidos y se optimizaron las condiciones. Las condiciones de operación del horno usadas se dan en la tabla 2.

Tabla 2. Condiciones experimentales optimizadas

Parámetros de operación	Valores/condiciones
Temperatura	1200°C
Tamaño de partículas	Coque-PP/caucho - 0.1 mm
Método de preparación de PP/PS	Triturado
Velocidad de inyección del material	0.05 g/s
Composición del aire de combustión	20% O ₂ ; 80% N ₂

Las partículas residuales carbonosas se recogieron en el fondo del DTF y se analizó el contenido de carbono usando un analizador LECO.

- 5 También se investigaron los patrones de XRD de coque, mezclas de coque/caucho y coque/polipropileno usando un difractor de polvo Siemens D5000.

Resultados y discusión

Las eficacias de combustión del coque y sus mezclas con PP y caucho en diferentes proporciones se calcularon mediante la siguiente fórmula:

$$\eta = \left(1 - \frac{A_0 C_i}{A_i C_0} \right) \times 100\%$$

10

donde A₀ y A_i son el contenido de cenizas antes y después de la combustión,

C₀ y C_i representan el contenido de carbono antes y después de la combustión en el DTF.

Se obtuvieron los resultados de eficacia de combustión obtenidos para el coque, mezcla de coque/caucho y mezcla de coque/PP y se muestran colectivamente en la figura 2.

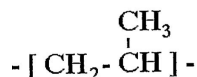
- 15 Análisis de las propiedades de plásticos y cauchos:

Los plásticos de polipropileno y cauchos eran capaces de funcionar como un potencial combustible suplementario como se ve a partir del análisis en la tabla 1, debido a su valor calorífico relativamente alto. Las propiedades beneficiosas observadas del polipropileno y caucho incluían su contenido de materia volátil (liberada durante la combustión) y de carbono. Los análisis también confirman contenidos de compuestos volátiles mejores y humedad inferior de plásticos y cauchos.

20

Se observó que el polipropileno era un termoplástico de desecho común con una cadena principal sencilla sin ningún grupo voluminoso, y por lo tanto puede sufrir fácilmente un mecanismo de escisión de cadena, dando radicales muy reactivos, que son una fuente de carbono e hidrógeno.

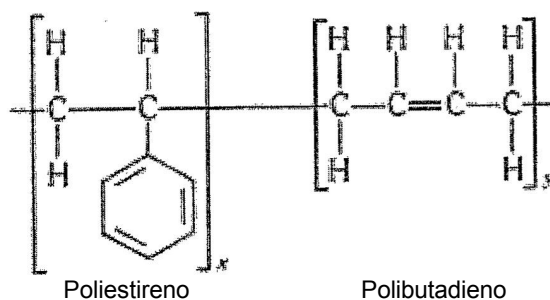
La unidad del propileno que se repite es:



25

La degradación térmica y termoxidativa del polipropileno se observó que era un mecanismo en cadena de radicales, que era la inversa a la reacción de polimerización. La degradación oxidativa daba de nuevo radicales libres muy reactivos tras la rotura de enlaces carbono-carbono. Por lo tanto, una cadena radical iniciaba la reacción de degradación y avanzaba por propagación.

- 30 Se observó que el estireno-butadieno era un copolímero de 1,3-butadieno y estireno mezclado en una relación 3 a 1, respectivamente. La unidad que se repite del caucho SB (SBR) es:



El mecanismo y cinética de la degradación del caucho a temperaturas elevadas tenía lugar en dos etapas. Hasta que se alcanzaba una temperatura de 390°C, no había cambio en la pérdida de peso y degradación de masa. La primera etapa de la degradación se producía en el intervalo de temperatura de 390°C-520°C, donde se observaba una pérdida de peso apreciable de hasta 85%, demostrando que se producía una degradación importante en este intervalo. La segunda etapa de la degradación se producía a 620°C-720°C, donde la pérdida de peso en esta región era 5.4%. Por lo tanto, se esperaba que los cauchos sufrieran una desvolatilización apreciable, liberando productos volátiles a aproximadamente 550°C.

10 Reacción de combustión:

En la reacción de combustión, que es una reacción de desvolatilización, se esperaba que los productos poliméricos (polipropileno o caucho SB) se descompusieran principalmente en sus unidades monómeras, dímeros y trímeros.

En relación con la eficacias de combustión mostradas en la figura 2, se observará que la eficacia mejoraba con el aumento del contenido de polipropileno/SBR, observándose que la composición de 70:30 de coque y polipropileno/SBR tenía la mayor eficacia.

En la combustión del polipropileno, se observaron más productos que contenían oxígeno después de alcanzar 600°C. Los productos eran mayoritariamente de tipo metiletilcetona (CH_3COR) ramificados. También eran predominantes los compuestos que tenían un número de carbonos múltiple de tres, de C_3 a C_{15} . En cualquier caso, a mayores temperaturas del EAF (>1000°C) la disponibilidad de cetonas no era pronunciada y la cantidad de CO_2 y CO era mayor. Por lo tanto, se esperaba que las cadenas de polipropileno sufrieran degradación oxidativa inicialmente en compuestos más pequeños que tienen átomos de oxígeno en su cadena principal, que después se rompen en hidrocarburos más sencillos y carbonos a temperaturas extremas.

Considerando las reacciones de combustión del caucho SB, los estudios de análisis de cromatografía de gases-espectro de masas llevados a cabo antes mostraron la formación de compuestos de bajo peso molecular como 4-fenil-ciclohexano, 4-vinil-ciclohexano, estireno, etilbenceno, metilbenceno y metilestireno. En estudios de degradación térmica anteriores, la temperatura máxima era 700°C. Por lo tanto, se dedujo que una temperatura de 700°C era suficiente para que el caucho se convirtiera en hidrocarburos inferiores, que se degradaban después a una fuente de carbono más sencilla a temperaturas todavía mayores. Puesto que la temperatura dentro del DTF era 1200°C, se aseguraba la rotura de cadenas poliméricas, mejorando así la eficacia de la combustión de la mezcla de coque/caucho.

Tanto en los casos del caucho como del polipropileno, la alta temperatura del horno (1200°C) aseguraba una rotura de las cadenas poliméricas en hidrocarburos, haciendo que estuvieran disponibles para la combustión relativamente más rápida. La combustión ligeramente más eficaz de los cauchos frente al polipropileno se puede deber a la conversión directa de macromoléculas en compuestos más pequeños, en lugar de dar una conversión a través de compuestos que contienen oxígeno, como en el caso del polipropileno.

Los espectros de XRD del coque y la composición 70:30 de coque y mezclas de polipropileno/SBR, antes y después de la reacción de combustión, se muestran en la figura 3, mostrando específicamente la figura 3 los espectros de XRD de: (a) una mezcla 70:30 de coque y polipropileno, antes y después de la combustión; y (b) una mezcla 70:30 de coque y SBR, antes y después de la combustión. También se muestran espectros de 100% de coque, antes y después de la combustión, para comparación.

En el caso de la mezcla de polipropileno, picos característicos en la región angular de 15-25° pusieron de manifiesto contenido amorfo debido a las inclusiones poliméricas. Se puede ver la reducción significativa de estos componentes amorfos en los patrones de XRD de las muestras quemadas. Por lo tanto, se esperaba que las fracciones de polipropileno liberaran productos volátiles durante la combustión. No obstante, en los patrones de muestras después de combustión, persistían todavía picos pequeños, que mostraban que los residuos de materia carbonosa del plástico se dejaban atrás.

El espectro de XRD mostrado en la figura 4 ilustra un análisis de picos realizado para la muestra que contenía coque/caucho, después de combustión. Indica la presencia de residuos carbonosos y de cenizas.

Los tamaños de cristalitas de las mezclas, obtenidos después de la reacción de combustión, se comparan con aquellos para el coque también quemado en las mismas condiciones (Tabla 3). Los resultados reflejan que tanto en el caso del coque/caucho como del coque/polipropileno después de la combustión, las muestras todavía mostraban la presencia de residuos sólidos de los polímeros (Figura 3). Esto indica que, aunque ha mejorado la eficacia de la combustión de las mezclas (Figura 2), los polímeros no se han consumido completamente en la reacción de combustión.

Se hicieron mediciones de los tamaños de cristalitas (Lc) (Tabla 3 - más adelante) y mostraban que el carbono presente en las muestras residuales de las mezclas procedía tanto del coque como de los polímeros. Esto se podía entender como sigue. El Lc del coque es ~20 Å, mientras que el residuo de coque/caucho tiene un Lc de ~18 Å indicando la presencia de residuos de carbono que son, como media, menos ordenados en comparación con el coque. El residuo de coque/polipropileno tiene un valor de Lc de ~22 Å.

Estos análisis pusieron de manifiesto que los residuos contenían algunos restos de materiales poliméricos que resultaban de sus transformaciones en carbonos como se refleja por los picos de carbonos en conjunto y los valores de Lc asociados. Estos valores de Lc eran diferentes de los del coque, indicando que los residuos carbonosos que quedaban después de combustión procedían tanto del coque como de los materiales poliméricos. Estos residuos se usaron en estudios de espumación de la escoria adicionales. La presencia de restos poliméricos de desecho tenía una influencia significativa en la espumación de la escoria. Por lo tanto, los estudios establecían una comprensión del uso de residuos orgánicos como una fuente de energía y carbono para la fabricación del acero en EAF.

Tabla 3 - Valores de Lc calculados

Muestra (después de combustión)	Tamaño de cristalitas (Lc) Å
100% coque metalúrgico	20.3
30% caucho SB + 70% coque	17.7
30% polipropileno + 70% coque	22.4

Conclusiones:

La potencial aplicación de residuos orgánicos, plásticos o cauchos como una fuente para la fabricación del acero en EAF se investigó determinando las eficacias de combustión de las mezclas de coque/residuos orgánicos. Las mezclas de coque metalúrgico/caucho SB y coque metalúrgico/plástico de polipropileno mostraron eficacias de combustión mejores que el coque solo. Los restos después de la combustión contenían algo de residuos de carbono, que se pueden usar también para la espumación de la escoria.

Basado en los resultados de la combustión y los estudios de espumación de la escoria, se podían usar residuos orgánicos en la fabricación del acero en EAF para sustituir el uso de coque metalúrgico debido a la eficacia de combustión mejorada. Los hallazgos de eficacia de la combustión y espumación de la escoria reflejaban que estos materiales de desecho eran recursos de energía y carbono valiosos para la fabricación del acero en EAF.

Ejemplo 2

Los autores de la invención idearon y propusieron un índice para indicar la idoneidad de un caucho para su reutilización en la producción de ferroaleaciones y como un combustible en otros hornos que no son de tipo alto horno. El índice se denominó Índice Verde para el caucho (o índice "GIR"). El autor de la invención planteó que el índice también se podría usar en un sentido general relacionado con la reciclabilidad del caucho, y aún denominarse el índice GIR.

De esta forma, se podía establecer un mecanismo por el cual el público general pudiera reconocer la capacidad de un caucho para ser reciclado, por ejemplo, en la producción de ferroaleación tal como en la fabricación del acero.

Finalmente, los autores de la invención pensaron que el índice GIR se podría entonces construir mediante el desarrollo de un índice GIRS relacionado, donde "S" significa e indica la idoneidad del plástico para usar en la fabricación del acero.

En general, los experimentos también indicaban que para la producción de ferroaleaciones distintas del acero, y usando un EAF, se podía cargar un caucho en el horno, se podía quemar como un combustible y podía formar residuos carbonosos útiles para la espumación de la escoria, y para producir la reducción de óxidos de metal, y recarburización del metal fundido (p. ej., hierro).

Además, los experimentos también indicaban que para el recalentamiento de los hornos y similares, el caucho se podía cargar en el horno, por ejemplo como un suplemento para otros combustibles tales como gas natural, y todavía quemarse como un combustible. Esto era especialmente así a las altas temperaturas (mayores de 1000°C) usadas en hornos tales como en hornos de recalentamiento en operaciones de formación de acero.

Por lo tanto, se proporciona un medio eficaz para usar y consumir las grandes cantidades de plásticos de desecho en la sociedad.

Aunque se han descrito una serie de realizaciones específicas, debe apreciarse que el método de producción de una ferroaleación se puede realizar de muchas otras formas.

- 5 En las siguientes reivindicaciones y en la descripción precedente, excepto donde el contexto requiera otra cosa debido al lenguaje expreso o implicación necesaria, la palabra "comprender" o variaciones tales como "comprende" o "que comprende" se usa en un sentido inclusivo, es decir, para especificar la presencia de las características expuestas, pero no para excluir la presencia o adición de características adicionales en diferentes realizaciones.
- 10 Una referencia en la presente memoria a un documento de la técnica anterior no es una admisión de que el documento forma parte del conocimiento general común de un experto en la técnica en Australia o cualquier otro sitio.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una ferroaleación en un horno de arco eléctrico, comprendiendo el método las etapas de:
 - (i) eliminar y separar el acero de un material orgánico triturado que contiene carbono y acero que consiste en
- 5 un material de caucho o un polímero de un material compuesto polimérico reforzado con acero, para producir un producto de material orgánico que contiene carbono sin el acero; y
- (ii) cargar el horno que lleva a cabo la producción de acero con el producto material orgánico producido en la etapa (i).
- 10 2. Un método según la reivindicación 1, en donde el material se tritura mediante uno o más de corte, fragmentación, troceado, molienda o desmenuzado del material.
3. Un método según la reivindicación 2, en donde el material se tritura para así producir un tamaño de partículas de menos de aproximadamente 1 mm.
- 15 4. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la eliminación del acero comprende someter el material triturado a un campo magnético para separar de forma magnética el acero del resto del producto triturado.
5. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la fuente del material orgánico que contiene carbono y el acero es un neumático.
6. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material orgánico que contiene carbono se carga en el horno con otra fuente de carbono.
- 20 7. Un método según la reivindicación 6, en donde la otra fuente de carbono es carbón, coque, residuos de carbón, carbón vegetal o grafito.
8. Un método según la reivindicación 6 o 7, en donde el material orgánico que contiene carbono y la otra fuente de carbono se cargan en el horno en relaciones en peso aproximadas de 1:1, 3:7, 1:4, 1:9.
- 25 9. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material orgánico que contiene carbono es un material de desecho.
10. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde antes o acorde con las etapas (i) y (ii), el horno se carga con materia prima para la ferroaleación y después la materia prima se calienta hasta un estado fundido.

FIG. 1

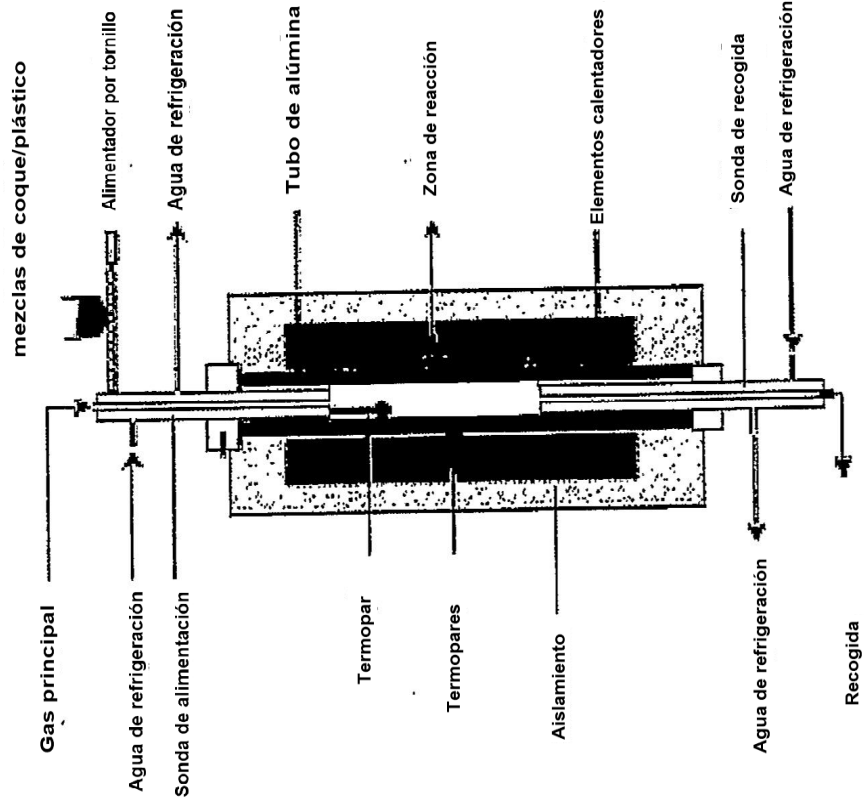


Diagrama esquemático del DTF

FIG. 2

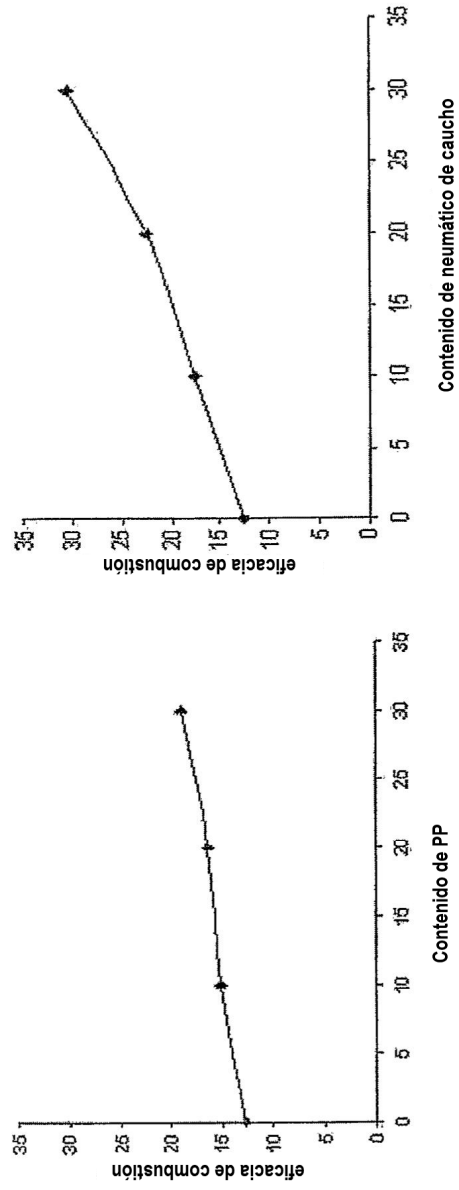


Figura 2 Eficacias de combustión de mezclas de coque/caucho y coque/PP.

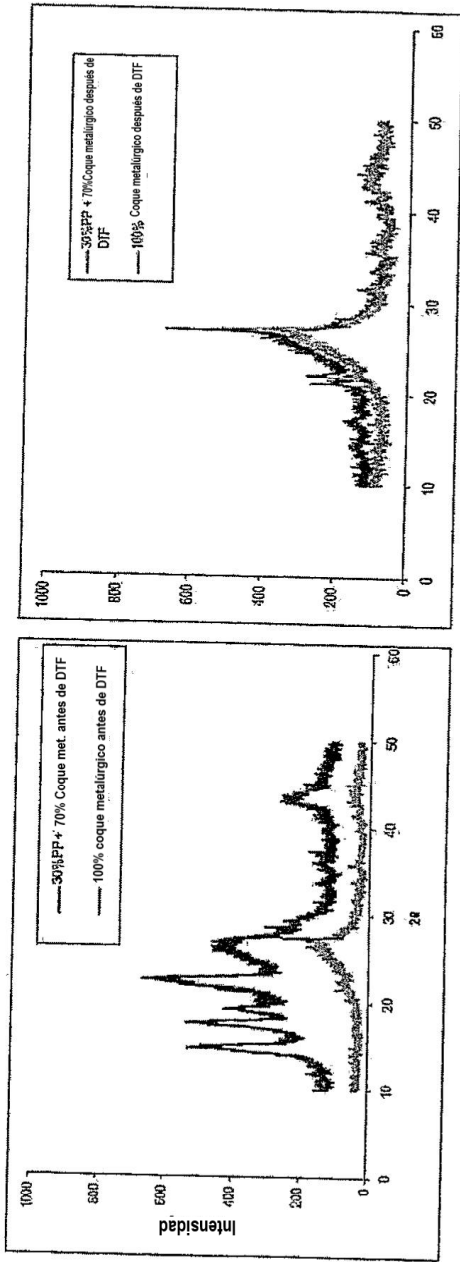


FIG. 3 (a)

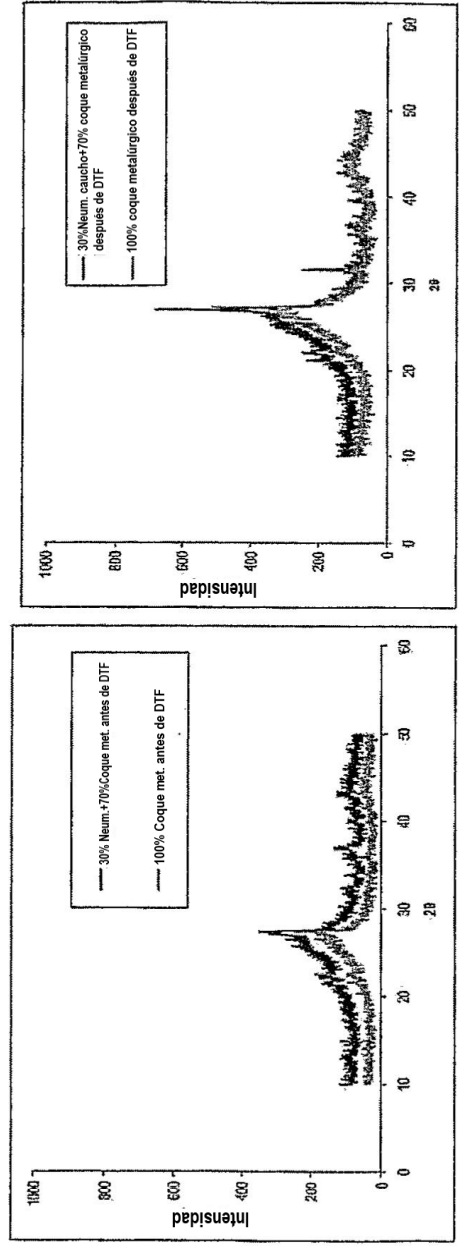


FIG. 3 (b)

FIG. 4

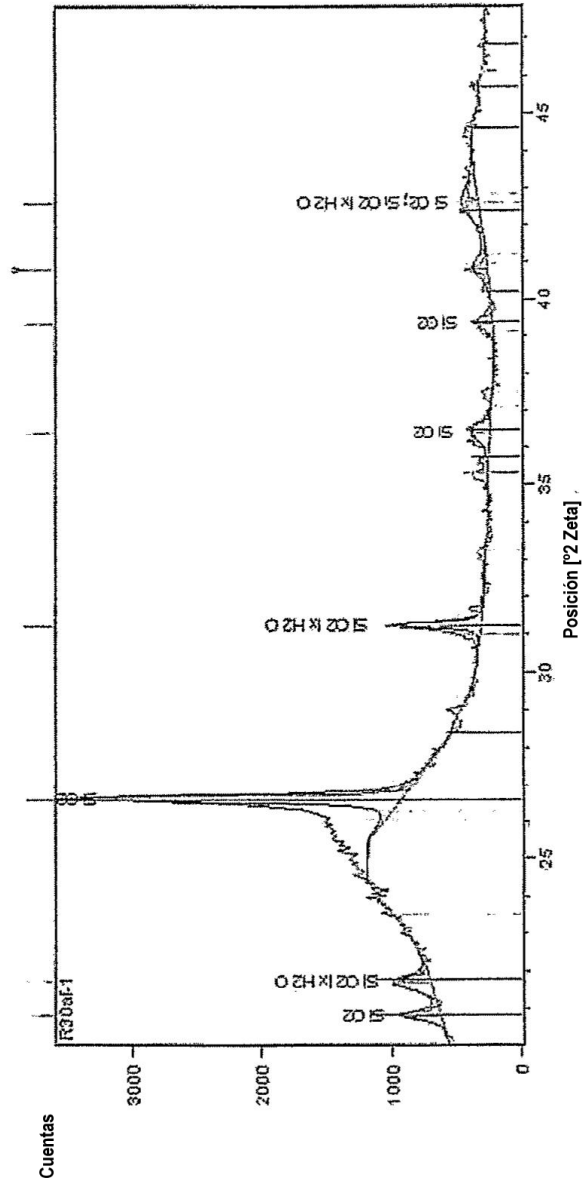


Figura 4. Patrón de XRD (análisis de picos) para 70% Coque metalúrgico - 30% Caucho SB después de combustión