

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 798**

51 Int. Cl.:

C03C 1/00	(2006.01)
C03B 5/00	(2006.01)
C03B 37/05	(2006.01)
B09B 3/00	(2006.01)
C03C 13/06	(2006.01)
C21B 5/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.11.2016 PCT/EP2016/076630**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2017 WO17080913**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2016 E 16794969 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2019 EP 3374323**

54 Título: **Procedimiento para la producción de lana de roca y de fundido recuperable**

30 Prioridad:

09.11.2015 FR 1560700

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

18.06.2020

73 Titular/es:

**ECO'RING (50.0%)
ZA du Canal, 3 Chemin du Canal
42110 Chambéon, FR y
EURECAT S.A. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SOKOLOFF, BRUNO y
PICARD, LYONEL**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 767 798 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 la producción de lana de roca y de fundido recuperable

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de lana de roca y de fundido mediante la fusión de una mezcla de materiales con un adyuvante que contiene alúmina para obtener una lana de roca que tiene una composición estándar tal como (en % en peso): Al₂O₃: 18-22; SiO₂: 40-50; CaO: 10-15; MgO: < 10; FeO < 2; Na₂O < 4; K₂O < 2, del tipo que comprende las operaciones de producir por fusión una escoria y un fundido, de separar la escoria y el fundido y de someter la escoria a una operación de formación de fibras y después de encolado para obtener la lana de roca.

10 Los procedimientos de este tipo para la producción de lana de roca ya son conocidos. Se conoce así la fabricación de la lana de roca a partir de materias primas tales como el basalto y la escoria de alto horno. El documento WO 96/14454 describe un producto fibroso con un contenido moderado en alúmina, fabricado por fusión de una mezcla de materiales incluyendo las rocas y los desechos tales como las escorias de fundición en un horno eléctrico o un cubilote y por formación de fibras a partir de la materia fundida.

15 A estas materias primas básicas se añaden fundentes y coque para hacer fundir la mezcla en fusión en un reactor, tal como un cubilote o un horno eléctrico.

Después de la separación del fundido, a la escoria se le da forma de fibras, de una manera conocida de por sí, mediante proyección sobre los rotores a alta velocidad. Después se añaden productos de encolado así como elementos específicos para cada uso, y después la manta de lana así obtenida se polimeriza y se calandra y se embala.

20 Los procedimientos de fabricación de lana de roca tienen por objetivo producir muy mayoritariamente escorias y minoritariamente fundido. Este último resulta de la reducción del hierro contenido como impureza en las materias primas de carga. La temperatura de explotación típica de un cubilote para rocas o de un horno eléctrico es del orden de 1450 °C a 1550 °C.

25 Las materias primas de carga mineral básica son principalmente basalto o escoria de altos hornos con la siguiente composición:

	Tipo basalto (% en peso)	Tipo escoria de alto horno (% en peso)
	■ SiO ₂ : 40-55	35-40
	■ Al ₂ O ₃ : 12-17	8-12
	■ Fe ₂ O ₃ : 8-12	0,2-0,8
30	■ MgO: 4-6	7-10
	■ CaO: 5-8	38-42
	■ Na ₂ O: 2-4	0-0,5
	■ K ₂ O: 2-3	0-0,5
	■ TiO ₂ : 1,5-3	0,8-1,2
35	■ P ₂ O ₅ : 0,4-0,5	0-0,5

Las materias primas se trituran y se calibran antes de ser cargadas en el horno y de ser mezcladas con los aditivos, es decir, cualquier aditivo conocido por los expertos en la técnica para obtener una buena fusión y una buena colada.

40 Se añade también coque de fundición. El coque sirve para aportar la energía necesaria para el funcionamiento del cubilote de roca y como complemento del horno eléctrico, y también para reducir algunos óxidos metálicos tales como el óxido de hierro. En un cubilote, se deposita por ejemplo en capas separadas.

Para obtener que la lana de roca sea de color amarillo claro y para que la composición química de la lana se corresponda con el estándar indicado anteriormente, se ha demostrado necesario corregir la carga mineral básica en unidades de alúmina Al₂O₃. Por otra parte, las unidades de hierro contenidas en la carga mineral básica deben ser extraídas para respetar esta composición química estándar y preservar el color especificado amarillo claro.

45 El ajuste del contenido en alúmina se realiza convencionalmente mediante la adición de bauxita, puesto que es un material poco costoso y cuya composición química típica es la siguiente, dependiendo de las especies de bauxita kárstica o de bauxita laterítica:

Alúmina en forma de hidrato de alúmina: 48-60 %

SiO₂ : 1 a 7 %

Fe₂O₃ : 2 a 23 %

TiO₂ : 2 a 4 %

5 CaO : 0 a 4 %

H₂O (de constitución) : 10 a 30 %

Sin embargo, la bauxita está constituida por hidrato de alúmina, con un contenido en agua de constitución de 10 a 30 %. Al ser muy endotérmica la deshidratación que se debe hacer entonces, la fusión de la bauxita es de gran consumo energético.

10 Además, la bauxita aporta unidades de Fe que conviene extraer por fusión reductora en forma de fundido. Esta extracción se lleva a cabo gracias al coque, elemento reductor tradicional del óxido de hierro en siderurgia. Por lo general, la reducción de las unidades de hierro contenidas ya sea en las cargas minerales, especialmente el basalto y la escoria de alto horno, o ya sea en la bauxita, produce una pequeña cantidad de fundido al fósforo cuya composición química es la siguiente:

15 Fe 92-95 %

C 1,5 a 4 %

Si 2,5 a 3,5 %

P 0,5 a 4 %

S 0,1 a 0,5 %

20 Mn 0,05 a 0,2 %

Cr 0,02 a 0,2 %

Ti 0,02 a 0,2 %

Al 0,01 a 0,1 %

25 Este fundido tiene un valor económico muy bajo y es un problema para el explotador que lo debe gestionar. Muy frecuentemente lo pone en el vertedero de residuos.

Con respecto al coque, una parte de éste sirve para producir el calor latente de transformación del agua de constitución de la bauxita.

30 Por otra parte, se ha demostrado que la adición de materia aluminica de tipo corindón puede tener como consecuencia la persistencia en la fase líquida de partículas de materias no fundidas o de adherencias en las paredes, lo que induce a problemas aguas abajo del procedimiento de tipo perlas o pequeños bloques no fundidos particularmente indeseables para la producción de fibras.

La invención tiene por objetivo corregir los inconvenientes de los procedimientos actuales de la técnica.

35 Para alcanzar este objetivo, el procedimiento según la invención se caracteriza principalmente porque se utilizan, para el ajuste del contenido en alúmina, catalizadores que contienen alúmina en forma de Al₂O₃ porosa y particularmente fusible.

40 Más precisamente, la invención se refiere a un procedimiento de producción de lana de roca y de fundido por fusión de una mezcla de materiales tales como basalto, escoria de alto horno, coque y componentes necesarios para la fusión, con un adyuvante que contiene alúmina, permitiendo dicho adyuvante ajustar el contenido en alúmina para obtener una lana de roca que tiene la siguiente composición (en % en peso): Al₂O₃: 18-22; SiO₂: 40-50; CaO: 10-15; MgO: < 10; FeO < 2; Na₂O < 4; K₂O < 2, procedimiento del tipo que comprende las operaciones de producción por fusión de una escoria y de un fundido, de separación de la escoria y del fundido y de realización sobre la escoria de una operación de formación de fibras y después de encolado para obtener la lana de roca, caracterizado porque se utiliza como adyuvante al menos un catalizador usado y/o al menos un adsorbente usado, conteniendo dicho catalizador y/o adsorbente alúmina en forma de Al₂O₃.

45 Dicho catalizador y/o adsorbente contienen a menudo al menos un metal, y dicho metal se recupera en el fundido.

El adyuvante comprende uno o varios catalizadores y/o adsorbentes. El adyuvante comprende generalmente dicho

catalizador y/o adsorbente así como bauxita, preferiblemente el adyuvante está constituido por bauxita y dicho catalizador y/o adsorbente. El adyuvante puede estar constituido por dicho catalizador y/o adsorbente.

5 Generalmente, el catalizador y/o adsorbente contiene al menos un metal seleccionado del grupo constituido por los grupos VIB, VIIIB y VB de la Tabla Periódica de los Elementos. Preferiblemente, el catalizador y/o adsorbente contiene Ni y/o Co y/o Mo y/o W y/o V. Preferiblemente, el catalizador y/o adsorbente contiene también fósforo.

Preferiblemente, el catalizador presenta:

- una densidad comprendida entre 0,5 y 1, y/o

- un volumen poroso total comprendido entre 0,2 y 0,9 ml/g, generalmente entre 0,2 y 0,8 ml/g o 0,3 y 0,7 ml/g y con mayor frecuencia entre 0,3 y 0,6 ml/g y/o

10 - una superficie BET comprendida entre 20 y 400 m²/g y con mayor frecuencia entre 100 y 300 m²/g.

Preferiblemente, el adsorbente presenta:

- una densidad comprendida entre 0,5 y 1, y/o

- un volumen poroso total comprendido entre 0,2 y 0,9 ml/g y con mayor frecuencia entre 0,3 y 0,7 ml/g y/o

15 - una superficie BET comprendida entre 20 y 800 m²/g, preferiblemente entre 20 y 400 m²/g y con mayor frecuencia entre 100 y 400 m²/g.

Ventajosamente, se utiliza un catalizador y/o adsorbente que tiene un contenido en S de 2 a 5 % en peso. Preferiblemente, antes de ser cargado en el procedimiento, el catalizador y/o adsorbente se somete eventualmente a una etapa de tostación para reducir su contenido en S a un máximo del 5 % en peso.

La fusión tiene lugar entre 1250 °C y 1600 °C, preferiblemente 1400 °C-1500 °C.

20 Este procedimiento produce lana de roca y fundido por fusión en una sola etapa.

Procedimiento descrito en las figuras.

25 La descripción de la invención se entenderá mejor con referencia a las figuras, y otros objetivos, características, detalles y ventajas de ésta aparecerán más claramente en la descripción explicativa que sigue, hecha con referencia a los dibujos esquemáticos adjuntos dados únicamente a modo de ejemplo que ilustra un solo modo de realización de la invención y en los cuales:

- la figura 1 es una vista esquemática que ilustra el procedimiento de fabricación de lana de roca y de fundido según la invención, utilizando un cubilote de lana de roca, y

- la figura 2 es una vista esquemática de un horno de fusión utilizable en el procedimiento según la invención, a saber, un horno eléctrico con electrodos sumergidos.

30 La invención se refiere a un procedimiento de producción de lana de roca y de fundido en un horno de fusión tal como un cubilote para roca o un horno eléctrico con electrodos sumergidos.

La particularidad de la invención reside en el hecho de sustituir en todo o en parte los aportes de alúmina de tipo bauxita u otro tipo por la alúmina contenida en los catalizadores usados. Esta alúmina en forma de Al₂O₃ tiene una alta porosidad y fusibilidad.

35 Como se muestra esquemáticamente en la figura 1, la producción de lana de roca comprende sucesivamente, la etapa de producción, en un cubilote de roca 1, por fusión de una escoria y de un fundido, la etapa de separación de la escoria y del fundido que contiene lo esencial de los metales, la etapa durante la cual la escoria es sometida a una operación de formación de fibras y la etapa de encolado para obtener la lana de roca. Las dos últimas operaciones son conocidas de por sí y, por lo tanto, no necesitan ser descritas.

40 Con respecto al cubilote que se muestra en la figura 1, las cargas se introducen en el tragante. La escoria y el fundido, en estado líquido, se retiran del cubilote.

En la figura 1 que representa un cubilote de fundición, los siguientes elementos indican:

- 1: Sistema de separación de polvo

- 2: Chimenea

45 - 3: Tragante (parte por la cual se cargan el mineral y el coque + castina).

- 4: Sistema de carga (se realiza por vagonetas para los pequeños cubilotes y por contenedores para las grandes instalaciones)
 - 5: Irrigación (sistema de irrigación de toda la parte exterior del cubilote). El agua fluye a lo largo de la columna para enfriarla e impedir que funda por el efecto del calor interno, sobre todo en caso de degradación del revestimiento refractario)
 - 6: Revestimiento (en general, ladrillo de arcilla comprimido a base de material refractario y ensamblado con apisonado)
 - 7: Columna del cubilote (a menudo con una gruesa chapa de tungsteno)
 - 8: Cargas metálicas
 - 9: Cargas (coque + castina).
 - 10: Caja de los vientos (alimenta las toberas de aire)
 - 11: Registro de vigilancia, que permite especialmente el control de la fusión
 - 12: Toberas (que inyectan el aire para activar la combustión del coque)
 - 13: Escoria (depósito que se forma encima del baño de fundido líquido)
 - 14: Orificio de colada (salida en el momento de la colada del fundido en el horno de mantenimiento)
 - 15: Canal de colada (colocado encima del horno de mantenimiento)
 - 16: Fondo (parte refractaria inferior del cubilote)
 - 17: Orificio de desescoriado (destinado a la evacuación de la escoria antes de la extracción del fundido)
 - 18: Crisol (lleno de fundido y coque incandescente)
 - 19: Puerta de encendido
 - 20: Canaleta de recuperación de las aguas
 - 21: Recipiente de escorias (destinado a la recuperación de la escoria y de la suciedad)
 - 22: Puertas de deshornado (destinadas a la limpieza del cubilote enfriado, antes del reacondicionamiento del revestimiento refractario).
- 25 La figura 2 ilustra el procedimiento de producción de escoria y de fundido utilizando como horno de fusión, un horno eléctrico con electrodos sumergidos. En esta figura, las referencias 28, 29 y 30 indican respectivamente las tolvas de carga, los electrodos y el horno de fusión eléctrico. La salida del fundido se efectúa en 31 y la salida de la escoria para la fabricación de lana de roca en 32.
- Los siguientes elementos designan:
- 23: Sistema de alimentación/carga de los materiales
 - 24 y 27: Elevadores
 - 25: Tolva de almacenamiento
 - 26: Mezclador
- Catalizadores y/o adsorbentes usados
- 35 El procedimiento se aplica a todo tipo de catalizadores y/o adsorbentes usados cuyo soporte mineral es poroso y contiene alúmina. Con mucha frecuencia, contienen al menos un metal.
- Se entiende por catalizadores y/o adsorbentes usados, los catalizadores y/o adsorbentes que sus propietarios ya no quieren utilizar y que están destinados a la destrucción. Para un catalizador, la razón puede ser una degradación de su calidad, esencialmente a nivel de sus actividades catalíticas y de sus propiedades mecánicas. Esto puede afectar a los catalizadores contaminados por elementos indeseables durante su utilización. Su final de vida también se debe a menudo a una pérdida de resistencia mecánica o a un tamaño inadecuado. Para un adsorbente, la razón puede ser una degradación de su calidad, esencialmente a nivel de sus capacidades de adsorción y de sus propiedades mecánicas.
- 40

ES 2 767 798 T3

La invención se aplica a los catalizadores y/o adsorbentes, y con preferencia a los catalizadores.

En el procedimiento según la invención, se puede utilizar una amplia gama de catalizadores y/o adsorbentes. El catalizador comprende un soporte poroso que contiene alúmina en la forma Al_2O_3 y al menos un elemento metálico de la tabla periódica de los elementos. El elemento metálico se selecciona preferiblemente de los grupos VB, VIB, VIIIB, y preferiblemente el metal se selecciona entre Ni y/o Co y/o Mo y/o W y/o V.

Dependiendo de la composición del catalizador y/o adsorbente, podrán ser modificadas la presencia y el contenido de ciertos elementos metálicos o no metálicos del catalizador y/o adsorbente y la cantidad de catalizador y/o adsorbente como adyuvante.

Estos son generalmente catalizadores de hidrotratamiento (HDT) o catalizadores de craqueo catalítico (FCC, Fluid Catalytic Cracking). Los catalizadores de hidrotratamiento (HDT, denominados también HPC para hidroprocesamiento) comprenden en particular los catalizadores de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN) y de hidro craqueo. Pueden ser también, sin que esta lista sea exhaustiva, catalizadores de hidrogenación, de hidrogenación selectiva o total. Son igualmente utilizables los catalizadores de FCC (craqueo catalítico fluidizado), los catalizadores de la cadena de hidrógeno, los catalizadores de la cadena Claus para convertir H_2S en S elemental, que son de tipo alúmina (con frecuencia constituido por alúmina) u óxido de titanio o incluso los catalizadores Fischer Tropsch a base de Co.

Los catalizadores de HDT contienen alúmina y elementos constitutivos como Ni, Co, Mo, W, P, B y como elementos contaminantes cuando los catalizadores son usados, V, Ni, Fe, As, Na, Si, P, Ca. Los catalizadores de FCC contienen alúmina y silicoaluminatos.

Los catalizadores pueden ser igualmente catalizadores de hidrogenación a base de Co o Ni y Mo y soporte de alúmina, catalizadores de hidrogenación selectiva o de hidrogenación total a base de níquel (5 a 50 % en peso de Ni y soporte de alúmina).

También son adecuados los catalizadores de hidro craqueo a base de Ni y W sobre soporte de alúmina y sílice alúmina amorfa o cristalizada (zeolita).

Se pueden citar asimismo los catalizadores de craqueo catalítico (FCC) a base de alúmina, de sílice-alúmina y zeolita, o incluso los catalizadores de la cadena de hidrógeno a base de Ni, Fe, Cr, Cu, Zn o incluso los catalizadores de la cadena Claus de tipo alúmina u óxido de titanio, o incluso los catalizadores Fischer Tropsch a base de Co.

Esta lista no es exhaustiva.

Los adsorbentes se utilizan en diversas aplicaciones de purificación de flujo o de separación molecular. A modo de ejemplo, se puede citar el secado de diferentes flujos, de aire o de cortes de hidrocarburos o de otras mezclas gaseosas. Se puede tratar de absorber otras impurezas distintas al agua, como por ejemplo hidrocarburos en trazas u otros elementos minerales, tales como el cloro. Los adsorbentes se encuentran también en aplicaciones de purificación de carga en un cierto número de aplicaciones como, por ejemplo, la purificación de olefinas, la producción de poliolefinas, la producción de agua oxigenada.

La alúmina activada también se utiliza en los procedimientos de purificación del agua, para adsorber minerales y nutrientes no deseados, como el arsénico, el fluoruro, el cobre, el zinc, el plomo, la sílice, los fosfatos. y los nitratos.

El contenido de alúmina (en la forma Al_2O_3) en los catalizadores y/o adsorbentes es de 20 % a 100 % en peso, con mayor frecuencia de 40 % a 100 %. Si el catalizador y/o adsorbente contiene una fase metálica u otros compuestos, el contenido superior de 100 % se reduce en la misma medida, el límite superior puede ser de 95 %.

Para los catalizadores de hidrotratamiento, el contenido de alúmina generalmente es de 60 a 90 % y para los catalizadores de FCC, generalmente está comprendido entre 45 % y 80 %.

El catalizador y/o adsorbente contiene alúmina; además de la alúmina, puede contener sílice (sílice-alúmina), una zeolita (por ejemplo, un aluminosilicato tal como la zeolita Y) o cualquier otro soporte utilizado habitualmente en los catalizadores y/o adsorbentes (y en especial los citados anteriormente) conocido por los expertos en la técnica.

La fase mineral aluminica de los catalizadores y/o adsorbentes es un sólido poroso.

El catalizador presenta un volumen poroso total típicamente comprendido entre 0,2 y 0,8 ml/g y con mayor frecuencia entre 0,3 y 0,6 ml/g. Este volumen poroso es, por ejemplo, de 0,5 ml/g.

Este volumen poroso corresponde generalmente a un tamaño de poros comprendido entre 5 y 100 nm, con mayor frecuencia entre 7 y 50 nm.

Otra característica de estos catalizadores y/o adsorbentes porosos es su densidad relativamente baja, precisamente a causa de esta importante red porosa. Esta densidad aparente se mide sobre base seca (después de calcinación a 550 °C, 2 h), con frecuencia está comprendida entre 0,5 y 1, y con mayor frecuencia entre 0,6 y 0,9. En presencia de

coque, hidrocarburos o contaminantes metálicos, esta densidad puede exceder de 1 pero sin alcanzar la densidad elevada de la bauxita o de los materiales del mismo tipo (densidad de al menos 2,3). Puede llegar hasta 1,5 o 1,8.

Cabe señalar que aquí se considera que la densidad corresponde a la masa volúmica en g/litro.

5 Los catalizadores y/o adsorbentes generalmente contienen menos agua que la bauxita, su contenido en agua es generalmente inferior al 5 % en peso y, con mayor frecuencia, inferior al 1 % en peso.

Los catalizadores y/o adsorbentes se pueden presentar en forma de perlas, pastillas, extruidos, aglomerados, polvos, fragmentos, arenas. Será preferible proceder a una aglomeración de calibración geométrica a fin de poder cargarlos en el horno de fusión de producción de lana de roca.

10 Los metales, y especialmente Ni, Co, Mo, W, V pertenecen a la categoría de los metales llamados estratégicos para la que es de vital importancia reforzar las vías de reutilización y reciclaje.

El fundido obtenido según la invención es recuperable porque contiene metales estratégicos. Estos pueden ser extraídos de la fusión según el mismo procedimiento de reducción que el del óxido de hierro contenido en la bauxita, como se explicará más adelante.

También se describirá a continuación el caso de los catalizadores y/o adsorbentes que contienen azufre o fósforo.

15 El procedimiento según la invención.

Como se ha indicado anteriormente, la invención consiste en sustituir por catalizadores y/o adsorbentes porosos y fusibles la totalidad o parte de los aportes de alúmina Al_2O_3 necesarios para la obtención de la composición química estándar de la lana de roca, tradicionalmente realizados a partir de bauxita.

20 Un interés principal de la invención es producir en una sola etapa pirometalúrgica a la vez un fundido metálico que contiene los elementos metálicos Ni, Co, Mo, W, V contenidos en los catalizadores y una escoria transformable en lana de roca.

Esta etapa pirometalúrgica puede ir precedida ventajosamente por una etapa de tostado del catalizador y/o adsorbente que permite eliminar una fracción sustancial del carbono y del azufre contenido en los catalizadores y/o adsorbentes.

El efecto del azufre

25 Sin embargo, se ha comprobado que el porcentaje de azufre residual, contenido en los catalizadores y/o adsorbentes tostados, podría ser claramente más elevado, a nivel de 3 a 4 % en peso, que el especificado tradicionalmente en el sistema pirometalúrgico de reciclaje de los catalizadores usados, a saber, inferior a 2 %.

30 Como desde el punto de vista termodinámico, y en el punto de fusión de la explotación de los cubilotes de roca, es decir, 1450 °C-1550 °C, la reducción carbotérmica, es decir con el coque, de los óxidos metálicos (tales como los de Ni, Co, Mo, W y V) contenidos en los catalizadores y/o adsorbentes es perfectamente similar a la de los óxidos de hierro, o incluso mejor, las unidades de estos metales (como Ni, Co, Mo, W y V) terminarán en el fundido.

El efecto del fósforo

Por otro lado, el dopaje de los catalizadores y/o adsorbentes con fósforo es una ventaja puesto que éste es notoriamente conocido como un excelente fundente en los procedimientos de fusión.

35 Finalmente, las unidades de fósforo de los catalizadores y/o adsorbentes están incrustadas en los poros, contribuyendo así a la excelente fusibilidad de la alúmina de los catalizadores.

Típicamente, el fundido producido por adición de catalizadores, en sustitución parcial o total a la adición de bauxita tiene una composición química como sigue:

	■ Mo	10 a 45 %
40	■ Ni	0 a 15 %
	■ Co	0 a 15 %
	■ W	0 a 20 %
	■ V	0 a 25 %
	■ C	1,5 a 4 %
45	■ P	3 a 8 %

	■ S	0,5 a 3 %
	■ Si	2,5 a 3,5 %
	■ Mn	0,05 a 0,2 %
	■ Cr	0,02 a 0,2 %
5	■ Ti	0,02 a 0,2 %
	■ Al	0,01 a 0,1 %
	■ Resto hierro	

con un punto de fusión muy bajo del orden de 1250 a 1350 °C, lo que facilita su colada y reduce el consumo de energía en el cubilote de roca.

10 El fundido producido es afinado a continuación en el sentido de su desfosforación para permitir la comercialización de los metales contenidos en fundiciones y acerías en un procedimiento tradicional de acería tipo horno de arco eléctrico y/o convertidor. Los lingotes de fundido se cargan en el horno de arco eléctrico y/o convertidor para ser tratados por un procedimiento convencional de desfosforación y de tipo oxidante (procedimiento de desfosforación de los fundidos en siderurgia después de la elaboración en alto horno).

15 Debido al hecho de la presencia del elemento P, el fósforo, la escoria y el fundido tendrán un punto de fusión más bajo. Esta ventaja inesperada resulta en particular de la presencia importante de fósforo en ciertos catalizadores, a nivel de por ejemplo de 1 a 5 % en peso. El fósforo es un elemento dopante de ciertos catalizadores, por ejemplo, catalizadores de hidrotreatmento, y/o eventualmente un contaminante proveniente de cargas petrolíferas.

20 En consecuencia, la viscosidad de la escoria y del fundido será más baja, se facilitan sus respectivas coladas y el consumo de energía se reduce igualmente con respecto al procedimiento convencional del cubilote de roca o del horno eléctrico.

Otra consecuencia es que, dependiendo de la composición del catalizador y/o adsorbente, la temperatura de funcionamiento del cubilote o del horno eléctrico puede ser reducida.

Otras ventajas de la invención

25 La adición de catalizador y/o adsorbente a base de alúmina porosa conduce a una ventaja técnica inesperada que consiste en una explotación considerablemente simplificada y más económica del procedimiento pirometalúrgico.

Una fusión mejorada

30 En efecto, con las adiciones de materia alumínica de tipo bauxita o corindón, se han observado a veces dificultades de fusión, que tienen como consecuencia la persistencia en la fase líquida de partículas de materia no fundida o de adherencias sobre las paredes lo que causa problemas aguas abajo del procedimiento de producción de lana de roca en términos de calidad y de desechos de producción.

35 En cambio, con la alúmina porosa contenida en los catalizadores y/o adsorbentes, la fusibilidad es muy alta. Es posible que este efecto inesperado sea debido a la gran porosidad de este material y/o a la presencia de fundente de tipo fósforo en el núcleo mismo del material alumínico. Por lo tanto, su fusibilidad y su disolución en la fracción mineral fundida es muy buena.

El explotador dispone así de una materia prima de sustitución de mucha mejor calidad que la de sus cargas de horno tradicionales.

40 Esta característica de alta fusibilidad corresponde a una cinética rápida de fusión, también permite reducir el tiempo de permanencia en zona caliente y aumentar así la productividad de la producción, en comparación con el procedimiento tradicional con la bauxita. También permite reducir los problemas operativos de adherencia de la escoria sobre las paredes.

Por otra parte, se ha podido demostrar que la presencia de molibdeno y/o tungsteno acelera la decantación de la fase metálica (fundido) gracias a la alta densidad del molibdeno y/o tungsteno, en comparación con el hierro en el caso de la bauxita. Este fenómeno contribuye a la reducción del tiempo de permanencia.

45 Por lo tanto, gracias a la presencia de catalizador y/o adsorbente porosos fácilmente fusibles en sustitución de la bauxita, es posible operar el horno de producción de lana de roca a temperaturas más bajas que el procedimiento convencional. Generalmente la temperatura está comprendida entre 1350 °C y 1500 °C. Por lo tanto, es posible realizar ahorros sustanciales en energía y productividad.

Además, la ausencia de carga de agua con los catalizadores en comparación con la bauxita - puesto que los

catalizadores y/o adsorbentes contienen generalmente menos agua que la bauxita (contenido en agua inferior al 5 % en peso, con mucha frecuencia inferior al 1 % en peso) – permite realizar ahorros sustanciales debidos a la ausencia del efecto endotérmico de evaporación del agua.

Un fundido recuperable

- 5 Los rendimientos de recuperación en el fundido de los metales contenidos en los catalizadores y/o adsorbentes son excelentes, típicamente superiores a 90 % o 95 % e incluso superiores a 98 %, por ejemplo para Ni, Co, W y Mo.

Esto se debe también a dos efectos concomitantes inherentes a la tecnología del cubilote o del horno eléctrico en la producción de lana de roca. Por una parte, las cargas en las partes superiores del horno o del cubilote son precalentadas por los gases calientes del cubilote u horno eléctrico fuertemente cargados con monóxido de carbono.

- 10 El monóxido de carbono actúa desde 750 °C como un reductor en fase sólida para los metales y se llama pre-reducción en fase sólida. Por lo tanto, hay una reacción gas/sólido, así llamada pre-reducción en fase sólida. Este es un fenómeno bien conocido para la producción de esponja de hierro a partir de minerales, que se ha puesto ventajosamente en práctica en el marco de la invención.

- 15 Finalmente, cuando las cargas llegan a la zona pastosa de fusión, los metales se reducen inmediata y completamente (tales como los de los grupos VIII y VIB, como tipo Fe, Ni, Co, Mo, etc.). A partir de entonces, se filtran en forma de nódulos metálicos que coalescen entre sí para decantar rápidamente en el fondo del horno. Se debe tener en cuenta también que las pérdidas de metales por emisión son muy bajas en un horno de producción de lana de roca.

- 20 Aunque el procedimiento convencional de fabricación de lana de roca en el cubilote de roca u horno eléctrico produce una materia secundaria en pequeña cantidad y de bajo valor, a saber, un fundido a base de hierro con un poco de fósforo, el procedimiento según la invención produce un fundido también en pequeña cantidad, pero altamente recuperable a la vez que produce la lana de roca en gran cantidad pero con menos adiciones de coque relacionadas con la evaporación del agua de la bauxita.

Otra ventaja de la invención puede ser la reducción de la cantidad de hierro en el fundido puesto que se utiliza menos bauxita (con mucha carga de hierro).

- 25 Un procedimiento fácil.

Finalmente, el explotador puede recuperar la escoria colada con el fundido al fósforo gracias a una colada en una cubeta de fundición que permite segregar por diferencia de densidad en fase líquida el fundido del fondo de la cubeta y la escoria sobrenadante; en la solidificación, el fundido y la escoria se separan naturalmente.

- 30 Convencionalmente, siendo el objetivo la obtención de una escoria no mezclada con el fundido, según los conocimientos de la técnica se evacuaba el fundido (paso al vertedero de residuos) con un poco de escoria acarreada en la colada por gravedad. De este modo, para una producción de 50 kt/año de lana de roca, se perdían 2500 T de escoria en la colada del fundido al fósforo por paso al vertedero de residuos

- 35 Con la invención, el objetivo es obtener también un fundido recuperable. La colada en cubeta destinada a la buena recuperación del fundido permite, por separación densimétrica de las fases metal-escoria, recuperar y reciclar en el cubilote de roca esta fracción de escoria perdida ahorrando esta misma cantidad de materias primas.

Un procedimiento mejorado con respecto a los de la técnica anterior.

En comparación con el sistema clásico del reciclaje pirometalúrgico de los catalizadores, la ventaja de la invención es importante.

- 40 En primer lugar, el rendimiento de recuperación está significativamente mejorado con respecto a los procedimientos pirometalúrgicos convencionales.

- 45 Por otra parte, la invención recupera la alúmina contenida en los catalizadores y/o adsorbentes, de forma ideal puesto que la lana de roca necesita alúmina, mientras que es muy poco recuperada o no se recupera en absoluto en los procedimientos pirometalúrgicos convencionales de reciclaje de catalizadores. Por lo tanto, en una sola etapa, en las condiciones de funcionamiento más bien energéticamente favorables, se obtienen dos productos altamente recuperables.

Con respecto al sistema de reciclaje hidrometalúrgico (que consiste en una lixiviación de los metales Mo, W, V por lixiviación alcalina), el reciclaje de los catalizadores y/o adsorbentes según la invención en el marco de la producción de lana de roca y de fundido presenta otras ventajas.

- 50 En efecto, se opera sin adición de reactivos de lixiviación peligrosos o tóxicos, sin mano de obra, sin inversiones de lixiviación (tanque, mezclado, almacenamiento de productos tóxicos, tuberías, bombas, filtro prensa e instrumentación), sin rechazo de líquido y sin coproductos difíciles de eliminar.

Además, se recuperan los elementos Ni y Co, lo que no se hace o se hace poco en los procedimientos clásicos ya

que estos metales no se extraen en el sistema hidrometalúrgico. La fracción sólida resultante de la lixiviación alcalina, rica en alúmina, Ni y Co, se puede incorporar eventualmente en pirometalurgia para la recuperación de Ni y Co. Pero teniendo en cuenta los bajos contenidos, el ahorro de esta fusión no es con frecuencia favorable.

Una ventaja económica importante

- 5 Más allá de las ventajas técnicas, las ventajas económicas son importantes cuando el explotador del cubilote de roca o del horno eléctrico sustituye una materia prima nueva por los catalizadores alumínicos menos costosos.

10 La alúmina en forma de bauxita cuesta alrededor de 70 a 150 €/t. A modo de ejemplo, si el explotador debe eliminar el 10 % de Al₂O₃, entonces utilizará en carga 20 % de bauxita con un contenido del 50 % de alúmina. Si la bauxita vale 100 €/t, entonces para 50 kt/año de producción de lana de roca y como la alúmina catalítica se puede considerar sin valor en el mercado, entonces el ahorro podrá ser de 1 millón de euros por 5 kt de Al₂O₃ sustituido.

Por otra parte, con la invención, el fundido al fósforo es ahora recuperable por los metales que contiene, ahorrando su puesta en vertederos de 10 a 15 €/t, lo que representa para una producción de 50 kt/año de lana y 2500 t de fundido un ahorro de 25 a 37,5 miles de euros/año.

15 El ahorro sobre el horneado de materias primas se puede evaluar en 10-15 €/t (costos de extracción y molienda-trituración de la roca de cantera y/o escoria de alto horno), más su corrección en Al₂O₃ por ejemplo de 10 % que ya contiene y con una bauxita de 100 €/t que representa 20 €/t será un ahorro del orden de 75 a 87,5 miles de euros/año.

20 Con la invención, el explotador reduce su consumo de coque en el cubilote y de electricidad en el horno con electrodos sumergidos para deshidratar la bauxita, el ahorro representa del 3 al 16 % del consumo de coque en el cubilote y del 2 al 10 % del consumo de electricidad en el horno de electrodos sumergidos. Para una producción de 50 kt/año de lana de roca y 3750 t de catalizadores reciclados, el ahorro es del orden de 200 a 250 miles de euros/año.

La ganancia global para el explotador en la producción de lana de roca puede ser del orden de 1000 miles de euros/año para una producción de 50 kt/año de lana de roca y 3750 t/año de catalizadores reciclados.

25 Otra ventaja es un procedimiento menos consumidor de energía. En efecto, la naturaleza química y física de la alúmina de los catalizadores juega un papel importante. Se trata en efecto de un óxido, con poca o ninguna hidratación, mientras que la bauxita está constituida por hidrato de alúmina Al(OH)₃ con un contenido en agua de constitución de 10 a 28 % en peso. Dado que el fenómeno de deshidratación es muy endotérmico, la fusión de los catalizadores aluminosos consume por tanto mucha menos energía que la de la bauxita debido por una parte a su muy bajo contenido en agua y por otra parte al hecho de su porosidad en comparación con la de los bloques de roca de bauxita.

Ventajas ambientales

- 30 Además, la invención está perfectamente posicionada en el marco del desarrollo sostenible y de la economía circular asociados a la recuperación óptima de los residuos en los dispositivos existentes, ahorros en recursos naturales y reducción de las toneladas de residuos enviados al vertedero.

El explotador de la producción de lana de roca encuentra varias ventajas medioambientales según la invención.

35 Utiliza menos materia prima natural de tipo bauxita. Encuentra una solución de reciclaje y de recuperación de algunos de sus residuos de producción, a saber, el fundido y la escoria asociada. Recicla los residuos externos, mejorando así su equilibrio ambiental. Reduce su consumo de energía con un punto de fusión más bajo, al tiempo que mejora la productividad y la fiabilidad de su producción al eliminar en particular lo no fundido.

40 Con respecto a la pirometalurgia clásica de reciclaje de los catalizadores, la cantidad de carga utilizada es mucho menor: coque, cal, ferrosilicio, magnesia, minerales de hierro. También se han realizado así ahorros en los electrodos de horno, en los materiales refractarios de los hornos y en el consumo de energía. Además, se evitan los reactivos tóxicos, el consumo de agua, los residuos acuosos que contienen trazas de metales, así como los residuos sólidos.

Como ya se desprende de lo anterior, el procedimiento según la invención presenta muy numerosas ventajas técnicas, económicas y medioambientales.

Un mejor reciclaje de los metales de los catalizadores y/o adsorbentes usados

45 Con respecto al reciclaje de los catalizadores (por ejemplo, los de HDT), la invención recupera, ideal y directamente (en carga tal cual) los minerales contenidos en los catalizadores. En la misma etapa de procedimiento, los metales (por ejemplo, Ni, Co, Mo, W, V) contenidos en los catalizadores y/o adsorbentes son recuperados en el fundido producido con un rendimiento de recuperación significativamente mejorado en algunos % en comparación con los sistemas pirometalúrgicos actuales de reciclaje de estos mismos catalizadores.

50 Con respecto al sistema de reciclaje "pirometalúrgico", la ventaja de la invención es importante porque es directa, sin adición de materia de carga específica (coque, minerales de hierro, ferrosilicio, cal, magnesia, energía eléctrica, etc.), sin mano de obra, sin inversión de fusión y sin tener que recuperar y transportar las escorias para reciclaje en el

sistema de lana de roca o de cemento.

5 Con respecto al sistema de reciclaje "hidrometalúrgico", la ventaja de la invención es importante ya que es directa, sin adición de reactivo de lixiviación tóxico, sin mano de obra, sin inversiones de lixiviación (tanque, mezclado, almacenamiento de productos tóxicos, tuberías, bombas, filtro prensa e instrumentación), sin residuo líquido y sin coproductos insolubles a eliminar. Además, las unidades de Ni y Co son recuperables, sin embargo estos metales no se extraen en el sistema hidrometalúrgico.

La ganancia global para el reciclador de catalizadores puede ser del orden de 2300 miles de euros al año para una producción de 50 kt/año de lana de roca y 3750 t/año de catalizadores reciclados.

10 Estos catalizadores y/o adsorbentes usados constituyen adyuvantes de mejor calidad que los de la técnica anterior para la producción de la lana de roca.

La fase mineral contenida en los catalizadores presenta una gran porosidad. Por lo tanto, su fusibilidad y disolución en la fracción mineral fundida es muy buena. Esto es en comparación con la alúmina de tipo bauxita o corindón que se considera difícil de fusionar con riesgos de infundidos que causan o bien problemas en el cubilote o bien desechos de producción de tipo perlas infundidas en la lana de roca.

15 El explotador dispone así de una materia prima de sustitución de mejor calidad que la de sus cargas de horno tradicionales. Encuentra el mismo nivel de metales ferrosos a extraer con los catalizadores que con la bauxita o similares. Hasta la fecha, los explotadores de cubilote de roca no recuperan o recuperan poco el fundido al fósforo que producen. Encuentran así por medio de la invención un sistema de recuperación ejemplar.

20 En resumen, la invención consiste en la sustitución de una materia prima, a saber, la bauxita, que contiene alúmina en forma de hidrato de alúmina $Al(OH)_3$, con un contenido en agua de constitución en un nivel típico de 10 a 30 %, por catalizadores y/o adsorbentes que contienen una fase mineral rica en alúmina, preferiblemente en forma de alúmina seca (tal como se ha definido anteriormente) y porosa y para algunos catalizadores conteniendo un fundente fuerte tal como el fósforo.

25 En la medida en que el contenido en alúmina de los catalizadores y/o adsorbentes es superior al de la bauxita, entonces para una misma corrección en alúmina en la lana de roca, se utilizará menos materia de carga, lo que también proporciona ventajas desde el punto de vista de transporte, almacenamiento, transferencia, volumen y productividad. Por otra parte, puesto que los catalizadores y/o adsorbentes contienen menos agua que la bauxita, la cantidad de coque necesaria para la fusión es más pequeña en el caso de los catalizadores. En efecto, en los procedimientos actuales de la técnica basados en la utilización de la bauxita, una parte del coque sirve para la vaporización del agua contenida en la bauxita.

30 Más específicamente, con respecto a la cantidad de catalizadores y/o adsorbentes a utilizar, se debe tener en cuenta que el contenido en alúmina (en forma de hidrato de alúmina) de la bauxita es de 48 a 60 %, mientras que el contenido de alúmina (en forma de Al_2O_3) en los catalizadores de hidrotratamiento es de 60 a 90 % y en los catalizadores de FCC, entre 45 y 80 %. En consecuencia, al reemplazar la bauxita por los catalizadores, y por la misma cantidad en alúmina necesaria para la producción de lana de roca, la cantidad en kg de catalizadores cargados será inferior a la de la bauxita. En general, típicamente para los catalizadores HDS, se cargará de 10 a 50 % menos de materia y para los catalizadores FCC se cargará de 1 a 25 % menos de materia para una corrección en alúmina idéntica con una carga de tipo bauxita.

40 Con respecto a las cantidades de coque, para un consumo actual de coque de 120 a 200 kg/tonelada de escoria, la reducción en el consumo de coque utilizando catalizadores en lugar de bauxita con corrección de alúmina idéntica varía entre 3 % y 16 % cuando se utiliza, como horno de fusión, un cubilote de lana de roca. En el caso de un horno eléctrico con electrodos sumergidos, para un consumo actual de energía eléctrica de 800 a 1200 kW/h por tonelada de escoria, la reducción del consumo de energía utilizando los catalizadores en lugar de la bauxita con corrección de alúmina idéntica varía de 2 % a 10 %.

45 Otra característica esencial de la invención reside en el hecho de que utiliza catalizadores usados, por lo tanto, desechos que idealmente es necesario reciclar. Sin embargo, algunos catalizadores se reciclan actualmente y otros se depositan en vertederos. La invención permite reciclar muchos más catalizadores en un espectro de composición química mucho más amplio que en el estado actual de la técnica.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de producción de lana de roca y de fundido por fusión de una mezcla de materiales tales como basalto, escoria de alto horno, coque y componentes necesarios para la fusión, con un adyuvante que contiene alúmina, permitiendo dicho adyuvante ajustar el contenido de alúmina para obtener una lana de roca que tiene la siguiente composición (en % en peso): Al₂O₃: 18-22; SiO₂: 40-50; CaO: 10-15; MgO: < 10; FeO < 2; Na₂O < 4; K₂O < 2, procedimiento del tipo que comprende las operaciones de producción por fusión de una escoria y de un fundido, de separación de la escoria y del fundido y de realización sobre la escoria de una operación de formación de fibras y después de encolado para obtener la lana de roca, caracterizado porque se utiliza como adyuvante al menos un catalizador usado y/o al menos un adsorbente usado, conteniendo dicho catalizador y/o adsorbente alúmina en forma de Al₂O₃.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho catalizador y/o adsorbente contiene al menos un metal, y porque se recupera dicho metal en el fundido.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el adyuvante comprende uno o varios catalizadores y/o adsorbentes.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho catalizador y/o adsorbente contiene al menos un metal seleccionado del grupo constituido por los grupos VB, VIB y VIIIB de la Tabla periódica de los elementos.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el catalizador y/o adsorbente contiene Ni y/o Co y/o Mo y/o W y/o V.
- 20 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho catalizador y/o adsorbente contiene fósforo.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la densidad del catalizador y/o del adsorbente está comprendida entre 0,5 y 1.
- 25 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador y/o adsorbente tiene un volumen poroso total comprendido entre 0,2 y 0,9 ml/g y con mayor frecuencia entre 0,3 y 0,7 ml/g.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la superficie BET del catalizador está comprendida entre 20 y 400 m²/g y con mayor frecuencia entre 100 y 300 m²/g, la superficie BET del adsorbente está comprendida entre 20 y 800 m²/g y con mayor frecuencia entre 100 y 400 m²/g.
- 30 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la fusión tiene lugar entre 1250 °C y 1600 °C, preferiblemente entre 1400 °C y 1500 °C.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se utiliza un catalizador que tiene un contenido en S de 2 a 5 % en peso.
- 35 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, antes de ser cargado en el procedimiento, dicho catalizador y/o adsorbente es sometido a una etapa de tostado para reducir su contenido en S a como máximo 5 % en peso
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el adyuvante comprende dicho catalizador y/o adsorbente así como la bauxita.
- 40 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el adyuvante está constituido por bauxita y por dicho catalizador y/o adsorbente.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el adyuvante está constituido por dicho catalizador y/o adsorbente.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes para producir lana de roca y fundido por fusión en una sola etapa.

FIG. 1

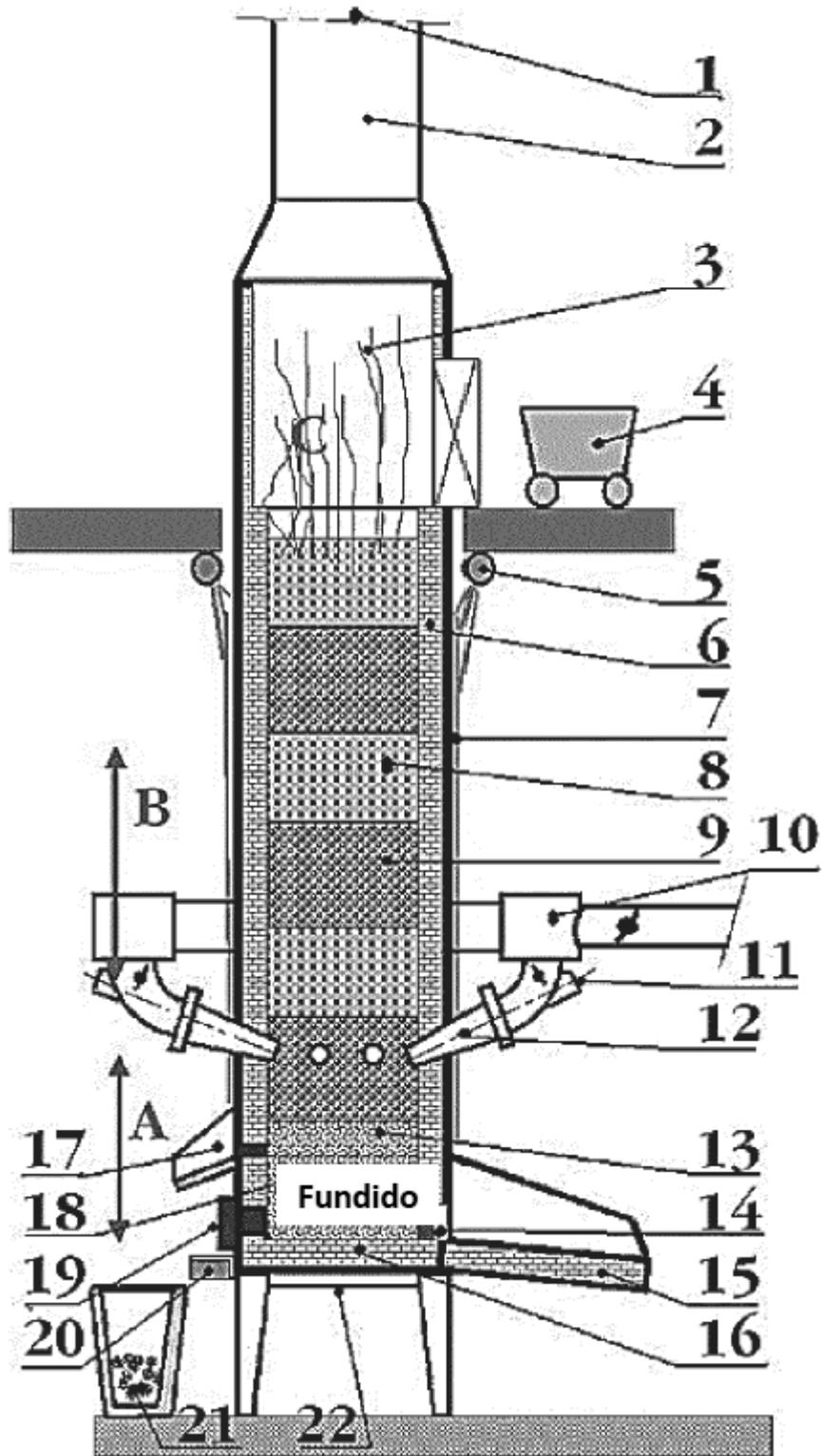


FIG. 2

