

1^a
402462



Cl. Cl. ² : C22B	402,462	SECCION TECNICA
		CLASIFICACION I. P. C. 3.
		CLASE _____
		SUBCLASE _____

MEMORIA DESCRIPTIVA

QUE SE ACOMPAÑA A LA SOLICITUD DE REGISTRO DE

SEGUNDO CERTIFICADO DE ADICION

a favor de

DON JAVIER GONZALEZ DE CASTEJON JARAQUEMADA,
Marqués del Vadillo, de nacionalidad española,
domiciliado en Madrid, C/ Marqués de Riscal, 10.

Por:

Mejoras en el objeto que constituye la Patente
principal nº 380.451 "UN PROCESO DE SEPARACION
EN CALIENTE DE LA GANGA DEL MINERAL DE HIERRO
REDUCIDO EN LOS HORNOS ROTATIVOS DE REDUCCION".

--oOo--

402462



RESUMEN DEL DESCUBRIMIENTO

Procedimiento para la producción de hierro y acero.

Aunque la reducción inicial se realiza en horno rotativo o aparato similar, pueden producirse productos de excelente calidad a un costo más bajo que en los procedimientos basados en alto horno, no importa si el mineral cargado en el horno tiene un contenido alto o bajo de ganga y un contenido alto o bajo de fósforo y/o azufre. Además, se consiguen mejoras en cuanto a economía de producción, aún cuando el mineral sea de baja calidad y el ajuste final de composición para producir acero se lleve a cabo en horno de arco eléctrico directo.

ANTECEDENTES

Se han dedicado más de cincuenta años a la investigación de un proceso directo de reducción que tuviera la adaptabilidad, facilidad de operación, economía y calidad de producto necesarias para justificar su adopción sobre una base de ámbito comercial. Una revisión total de los miles de propuestas hechas hasta ahora llenaría muchos volúmenes.

Considerando el hecho de que muchas de estas propuestas anteriores difieren unas de otras tan solo ligeramente, y de que los muchos detalles de estos procedimientos se han sometido a una rígida revisión durante estos últimos cincuenta años, sería de esperar que los problemas hubieran llegado a comprenderse plenamente y que su solución era evidente. Sin embargo, cierto número de plantas de reducción comercial directa, construidas en estos últimos años, o bien han fracasado desde el principio o han tenido que cerrar sus puertas al cabo de cierto tiempo, debido a su incapacidad de hacer frente a los diversos problemas, incluida la eliminación de impurezas del mineral y agentes reductores, especialmente el fósforo y el azufre. De este modo, el

402462



porcentaje de producción total de hierro y de acero mediante procedimientos directos es, todavía, muy reducido.

Un vasto y asombroso conjunto de diferentes factores se manifiesta, en una variedad de grados, en las anteriores propuestas de reducción directa. Por ejemplo, en algunos procedimientos se ensalza el empleo de agentes reductores gaseosos como preferencia a los agentes reductores sólidos. Algunos procedimientos benefician el mineral antes de la reducción; otros reducen todo el mineral y tratan de purificar el producto reducido antes de fundirlo. En algunos procesos, es necesario formar el mineral fino en pastillas o comprimidos o triturar el mineral en terrones en trozos de tamaño relativamente grande en comparación con agentes reductores carbonáceos o desulfurantes utilizados en el proceso. La parte de reducción de algunos procedimientos se efectúa en lechos fluidizados o lechos fijos o soleras muy inclinadas, mientras que en otros se emplean hornos rotativos. En algunos procedimientos, por motivos muy específicos, la reducción y la fusión tienen efecto en la misma cámara o en zonas diferentes del mismo aparato. En otros procedimientos, estas funciones se realizan en aparatos aparte. En algunos procedimientos, el orden de operación se invierte esencialmente, en el sentido de que el mineral se funde y el grueso de la operación se efectúa estando el mineral en estado fundido.

Las enseñanzas aprendidas de la comparación de estos muchos procedimientos son éstas: cada procedimiento de reducción tiene sus limitaciones particulares con respecto a su adaptabilidad, economía, facilidad de operación y control sobre los contenidos ferrosos y no ferrosos de su producto reducido; los procesos asequibles para la fabricación de acero tienen sus limitaciones con respecto a la composición del producto reducido que

402462



ellos pueden convertir, con éxito y de manera económica, en acero de calidad aceptable; y, por lo tanto, está bien claro que no se pueden combinar, indiscriminadamente, factores individuales de la tecnología existente, para desarrollar un proceso que valga la pena. Más bien, el procedimiento tiene que considerarse como un todo orgánico. Consideremos algunas de las anteriores propuestas.

Hace más de cincuenta años, Allingham sugirió (véase la Patente norteamericana 1.512.262) precalentar el mineral en un horno rotativo con cierta reducción del mineral a óxidos más bajos y, después, fundir el mineral y llevar a cabo la mayor parte de su reducción mientras esté fluyendo en sentido descendente en una capa fina, por una superficie de pozo muy inclinada.

Una de las Patentes norteamericanas de Greene (nº 1.920.379) indica que la esponja de hierro se produjo antes de 1.925, calentando una mezcla de mineral de hierro triturado y material carbonoso sólido a una temperatura reductora por debajo de la temperatura de sinterización del mineral. Esto se efectuó en un horno rotativo o de cualquier otro tipo, utilizando un exceso del material carbonoso. El producto caliente se enfrió luego y, posteriormente, se separó el restante material carbonoso.

Greene indicaba que este proceso no había tenido éxito comercial. A modo de explicación, citaba el problema de la reoxidación de hierro fino producido con ello, la dificultad de separar el exceso de carbono y la incapacidad de licuar la esponja de hierro así producida. Como solución a estos problemas, el titular de la Patente propuso hacer pasar el efluente reducido parcialmente caliente desde el horno rotativo a un horno de forja, donde flotaría en un baño de escoria fundida y se

402462



fundiría.

Una característica esencial de este proceso mencionado en último lugar era el mantenimiento del óxido de hierro en la escoria dentro del horno de forja con el fin de contrarrestar o eliminar cualquier carbono tomado por el hierro reducido en el tratamiento anterior. El óxido de hierro sirvió para descarbonizar el hierro reducido y formar un hierro de bajo contenido de carbono debajo de la escoria. La recarbonización del hierro se evitó manteniendo el exceso de carbón flotando encima de la parte superior de la capa de escoria, donde podía reaccionar con el óxido de hierro de la escoria o con el aire que era admitido a través de una abertura practicada en la parte superior de la cámara de fusión.

Con la aparente creencia de que el choque directo de los gases turbulentos en el baño de escoria estorbaría la debida flotación del carbono y nutriría la recarburización del hierro, la admisión de aire en la solera del horno "se controló" y no se proporcionaron medios para inyectar el aire. Además, el quemador y los electrodos para calentar el baño se situaron en una cámara aparte, donde estaban protegidos del montón de efluente del horno, en la entrada de la solera, por medio de una pared refractaria mediadora.

En otra Patente de Greene (Patente norteamericana 1.920.377), se trataba del peliagudo problema del tratamiento de las materias primas que contenían fósforo y azufre. En un esfuerzo por adaptar la combinación de horno rotativo-horno de solera a este problema, se recomendó se limitara la reducción en el horno rotativo, que el horno de solera se alargara, que la temperatura en el extremo ascendente del horno de solera fuera lo suficientemente baja para que no fundiera el hierro reducido

402462



5 y que la fusión subsiguiente de la carga se completara bajo la influencia de arcos eléctricos en el extremo de la colada de la solera. Por lo menos un 10 por ciento y, preferentemente, del 15 al 25 por ciento de óxido de hierro sin reducir se mantuvo en todo momento en la escoria.

10 El proceso de Krupp-Renn se puso en uso comercial en Alemania y en otros puntos en 1.939. Fué un procedimiento de beneficiación pirometalúrgico para minerales silíceos de bajo grado no beneficiados económicamente por otros procedimientos. La reducción se realizaba en un horno rotativo con carbón de calidad inferior como agente reductor y combustible, y quemando carbón como combustible para calentar el horno. La temperatura se aumentaba gradualmente en toda la longitud del horno. La reducción comenzaba a, aproximadamente, los 600°C. Cuando se llegaba a los 1.100°C, se introducía calor adicional para proporcionar una temperatura de reducción final de 1.250°C, la cual se mantenía el tiempo suficiente para producir nódulos de hierro sólido dispersos en escoria viscosa. El efluente del horno se enfriaba con aspersion de agua, se trituraba y se separaba magnéticamente.

20 De acuerdo con Dennis, en "Metalurgia de los Metales Ferrosos", Pitman and Sons, Londres, 1.963, una parte del azufre y mayor parte del fósforo contenidos en la carga del horno Krupp-Renn penetraba en el hierro reducido y, por lo tanto, el hierro no podía utilizarse directamente para fabricar acero. Por lo general, el concentrado se cargaba en altos hornos. En la revisión de Hamilton y Holland, "Reducción directa de los Minerales de Hierro - 1.962-1.967", Broken Hill Proprietary Company, Australia, 1.967, el proceso de Krupp-Renn se describe como un procedimiento en el que el producto nodulizado del horno tiene que triturarse y separarse magnéticamente. En las "Memorias, Simposio sobre

25

30

402462



la fabricación de Hierro y Acero", División de Metales Básicos, Instituto Sudafricano de Minería y Metalurgia, Johannesburg, septiembre de 1.965, en el tema que trata de una versión más moderna del proceso de Krupp-Renn (Proceso de Esponja de Hierro Krupp), se señala que con el fin de conseguir una esponja apropiada para uso directo en la producción de acero, en preferencia a la chatarra, era necesario utilizar mineral con más de un 62 por ciento de hierro. Además, el producto era de interés para la fundición de acero solamente si el contenido de azufre no excedía de un 0,1 por ciento, o, mejor, de un 0,05 por ciento.

Aproximadamente, para las fechas en que el proceso de Krupp-Renn se estaba utilizando en Alemania, Harman y Loftus inventaron un procedimiento en cierto modo similar al de la Patente de Greene mencionada anteriormente en primer lugar (véase la Patente norteamericana 2.526.658). Sin embargo, cuando Greene empleaba el exceso de carbono y regulaba la temperatura en su horno de modo que no se formara clínker o se fundiera el material de carga, Harman y Loftus hicieron exactamente lo contrario. Hicieron funcionar su horno con carencia del exceso de carbono y recomendaron un fuerte caldeo en el extremo descendente del horno con el fin de sinterizar o nodulizar la carga como se hacía en el proceso de Krupp-Renn. Estos procedimientos fueron deliberados y no meros asuntos de elección. La limitación de carbono era para controlar la reducción de sílice. El sinterizar o nodulizar la carga del horno rotativo antes de su descarga requería la modificación del horno para proporcionar una barra taladradora montada sobre un carro para desalojar el hierro nodulizado y pastoso que tendía a acumularse y pegarse a la pared del horno, en la zona de sinterización. El producto sinterizado o nodulizado se dejaba caer en una zona de combustión que contenía un baño

402462



de escoria que flotaba en hierro fundido. El efluente nodulizado del horno formaba un montón o una pila sobre la solera de este horno, manteniéndose la pila a una altura tal que se evitara la flotación. De este modo, la pila de efluente del horno, mientras estaba en proceso de fundición, se sumergía en la escoria formada por el efluente del horno anteriormente cargado.

Aún cuando Harman y Loftus dirigían las llamas de sus quemadores de fundir directamente sobre la parte superior expuesta de la mencionada pila, tuvieron buen cuidado de proteger el baño de los efectos de las llamas oxidantes de los quemadores. Esto se consiguió formando una capa de llamas de monóxido de carbono sobre el baño y entre el baño y las llamas que fundían el montón o pila.

Esa Patente reivindicaba el producir un material de carga superior para hornos eléctricos y de solera, para dirigir el refinado en altos grados de acero de aleación y al carbono. Sin embargo, esto solo se consiguió cargando una cantidad relativamente alta de piedra caliza y empleando coque pulverizado, inferior en contenido de azufre y en menor cantidad que el cargado en el alto horno normal, o también utilizando carbón que era excepcionalmente bajo en cuanto a contenido de azufre.

En su Patente norteamericana 2.750.277, Marshall advirtió proféticamente de la creciente dificultad de obtener carbón que formara un coque lo suficientemente fuerte para el alto horno y de la necesidad de mantener una alta calidad del coque a medida que disminuyera la disponibilidad de minerales en terrones de alta calidad. Quizá como reconocimiento de la penalidad económica de llevar a cabo procedimientos en hornos rotativos con el coque de alta calidad y carbones desusadamente bajos en azufre requeridos por Harman y Loftus, la recomendación de Marshall fué

402462



la de reducir el hierro en el horno rotativo con un agente reductor gaseoso.

Sin embargo, en la Patente norteamericana 2.919.983, Halley criticó los procedimientos de Harman y colaboradores y de Marshall, sobre la base de que tienen que sufrir, inevitablemente, de una deficiencia de calor y de capacidad reductora o de un consumo excesivo de combustible y una producción excesiva de gas. Su solución era reducir el mineral con gases, en un lecho fluido o columna vertical, fundir el efluente en una zona de solera con gases de combustión cuidadosamente regulados, en cuanto a composición y equilibrio con las necesidades de los gases reductores, reformar estos gases y utilizarlos como agente reductor en la cámara de reducción. Este procedimiento fué demostrado mediante una muestra en la que el contenido en hierro del mineral era del 63 por ciento, y los contenidos de azufre y de fósforo del mineral y del producto de hierro no se indicaban.

En la Patente norteamericana 2.805.930, se descubría el procedimiento Udy. Este procedimiento incluye las fases de mezclar y precaldear una carga de mineral, piedra caliza y carbón en el horno rotativo, ello seguido de una reducción parcial en un horno vertical fijo. La fusión y la terminación de la reducción tenían lugar en un horno eléctrico, cuyos gases desprendidos de monóxido de carbono se utilizaban para precalentar la carga del horno rotativo. Una posterior modificación de este procedimiento, la reducción parcial se llevaba a cabo en el horno y el efluente del horno, parcialmente reducido, se hacia pasar luego, directamente, al horno eléctrico. Se sugirió que los minerales que contenían fósforo podían manipularse en este procedimiento, pero solo conjuntamente con menos de un 80 por ciento de reducción de la carga del horno rotativo y con un proce-

402462



dimiento de fundición especial en dos etapas, en el horno eléctrico. En Venezuela se construyó una planta comercial basada en el procedimiento de Udy, pero no tuvo éxito y hubo que cerrarla.

5 En la patente norteamericana 3.206.299, cedida a la Fundación Independencia, se descubren perfeccionamientos sugeridos, del proceso de Udy. Como en el procedimiento de Udy, hay una reducción parcial de mineral en el horno, ello seguido por la fusión y terminación de la reducción en un horno eléctrico para la fabricación de acero. No obstante, como reconocimiento
10 a los problemas engendrados por la presencia de cantidades substanciales de azufre en ciertos minerales y carbones, en esta patente se propone que se mantengan condiciones de oxidación en la primera mitad del horno rotativo con el fin de quemar el azufre de la carga del horno. Sin embargo, como se inyectaba más
15 aire en la primera mitad del horno para eliminar más cantidad de azufre, la eficiencia de reducción del horno se redujo de manera considerable. En otra Patente de la Fundación Independencia (Patente norteamericana 3.171.878) se sugería que se combinaran el horno rotativo y el horno eléctrico.

20 De acuerdo con un procedimiento sugerido en la Patente norteamericana de Rüter y Bayer, número 3.295.958, se podría sinterizar y prerreducir mineral en un horno rotativo cargado con partículas cuidadosamente mezcladas de mineral, fundente, carbón y coque triturado. El tamaño de partícula del mineral tenía que
25 ser lo suficientemente reducido para permitir la fluidización, mientras que el tamaño del coque tenía que ser tal que la resistencia. El efluente se deja caer en un pozo vertical sobre un lecho al rojo vivo de coque, abasteciendo de aire a presión. Las partículas reducidas de mineral se fluidizan mientras se están fundiendo y las partículas de coque rellenan el lecho calcinado de
30

402462



coque. Se dice que el éxito del procedimiento estriba en la debida coordinación de cierto número de factores interrelacionados dentro de estrechos límites. Estos factores son: la velocidad del aire, la temperatura del aire, la altura de la capa de coque, los tamaños de partícula de las cargadas en el horno y el grado de sinterizado dentro de él.

En la patente norteamericana de Sherwood, nº 3.503.736 se describe un proceso en el que mineral prenodulado o mineral concentrado de, por lo menos, un contenido de hierro del 65 por ciento, carbón finamente dividido y agente eliminador del azufre, se cargan en un horno rotativo que tiene secciones reductora, de cribado y de fusión. Las fases claves del proceso son la alimentación del mineral en el horno en forma de bolitas relativamente grandes y el cribado del exceso de carbón y agente eliminador del azufre de las bolitas reducidas antes de su fundición. Pueden introducirse materiales de aleación y de fundente en el metal fundido, en la zona de fundición. Aunque Sherwood reconoce la posibilidad de llevar a efecto el procedimiento en un aparato que tenga zonas de reducción, cribado y fundición por separado, indica que esta acción probablemente no está justificada; y en cualquier caso, la zona de fundición sería un tambor rotativo.

A pesar de los esfuerzos de Udy, Marshall, Harman, Loftus y los demás, y de las primeras críticas que Greene dirigió contra el procedimiento de reducción en horno rotativo seguida por el enfriamiento del efluente del horno y la separación en frío del carbono y del hierro antes de cargar éste en un horno para la fabricación de acero, el tipo más reciente de procedimiento actual es la "marca de agua crecida" del arte anterior. Hoy, aquellos procedimientos son los que más se han

402462



1972

desarrollado a fondo y los que están más ampliamente reconocidos como practicables y económicos. Se han encontrado formas para eliminar o evitar suficientemente los problemas que observó Greene y, en estas fechas, hay tres plantas comerciales en funcionamiento. Véase a Janke y Garbe, "Esponja de Hierro: Producción mediante procedimiento SL/RN y Posterior Tratamiento para obtener acero", Metallgesellschaft AG, Revisión de Actividades, Núm. 12/1969.

En el proceso SL/RN, se carga mineral, carbón de reducción nuevo, escorias de hulla y piedra caliza o dolomita en un horno rotativo y se precalientan a la temperatura de reducción de, aproximadamente, 1.100°C. El producto del horno pasa a través de una cámara hermética a los gases, a un tambor enfriado por agua, donde se enfria a una temperatura por bajo de los 100°C con el fin de evitar la reoxidación de la esponja de hierro. La descarga del enfriador, consistente en granos gruesos y esponja de hierro en granos finos, escorias de hulla, cenizas de carbón y agente eliminador del azufre, se separa mediante cribado y separación magnética, en los diversos elementos constituyentes. El tamaño de grano de la alimentación del horno se ajusta de forma que la mayor parte de la esponja de hierro se elimine mediante separadores magnéticos de baja intensidad. La escoria de hulla también puede separarse de la ceniza de carbón y del agente eliminador del azufre, mediante cribado para eliminar la fracción -1 milímetro. Esta fracción comprende el agente eliminador del azufre que es alimentado en tamaño de grano de -1 mm. y la mayor parte de la ceniza del carbón. El hierro recuperado del cribado se convierte, luego, en acero, en un horno aparte para fabricar acero.

Los expertos del procedimiento SL/RN han aceptado la



402462

proposición de que la selección del tipo de mineral está limitada por el procedimiento elegido para convertir el producto de hierro cribado en acero. Si la esponja de hierro se va a utilizar en un horno de arco eléctrico, el contenido de ganga del mineral no debe exceder del 5 por ciento. Además, la substitución de este procedimiento en lugar del alto horno Martin-Siemens, se ha justificado sobre la base de un mineral que tiene un contenido de hierro del 65 por ciento o más. Asimismo, a menos que se deseen aceptar los procedimientos especiales de carga, técnicas de procedimiento y gastos adicionales que acarrearán, no se elegiría normalmente una carga de horno rotativo conteniendo altos niveles de fósforo o de fósforo y azufre si el efluente del horno rotativo estuviera destinado a ser convertido en acero en un horno de arco eléctrico. Las limitaciones de la carga del horno rotativo también suelen estar dictadas por las capacidades de manipulación del fósforo y del azufre de otros procedimientos para la fabricación de acero en que estas impurezas juegan un papel en la flexibilidad del procedimiento, economía, facilidad de operación y calidad del producto.

En la actualidad, la producción de acero en hornos de arco eléctrico está en aumento. En la práctica, la materia prima ferrosa principal y, a menudo, la única, utilizada en estos hornos es la chatarra de acero. Como el tonelaje anual de producción en los hornos de arco eléctrico ha aumentado, se ha podido apreciar una mengua del suministro de chatarra, especialmente en localidades o países que no producen grandes cantidades de chatarra. En esos lugares, se anticipa, o ya ha tenido lugar, un rápido aumento del precio de la chatarra, calculándose que el coste de la chatarra podría, en ciertos puntos, aproximarse o igualar el del hierro de fundición bruta.

402462



A la vista de lo antedicho, es evidente que sigue en pie la necesidad de perfeccionamientos en los procedimientos de fabricación de hierro y de acero que permiten un uso económico y técnicamente factible de minerales de bajo y alto grado y de carbonos no coquizables (o aquellos que proporcionan coque de baja calidad) sin problemas innecesarios en la eliminación de contaminación de azufre y fósforo. Asimismo, sigue en pie la necesidad de perfeccionamientos que aminoren la dependencia del horno de arco eléctrico de la chatarra, como material necesario de carga. Es el objetivo de la presente invención satisfacer estas y otras necesidades.

RESUMEN DE LOS PROCEDIMIENTOS PROPUESTOS POR LA ACTUAL INVENCION

El óxido de hierro y el agente reductor carbonoso sólido se cargan en un horno rotativo. El óxido de hierro puede ser, por ejemplo, virtualmente, cualquier clase de mineral de hierro. En él se incluyen los minerales naturales del más alto grado y concentrados y minerales que son extremadamente pobres en hierro y contienen grandes cantidades de ganga. Y ello es cierto aún cuando el hierro esté destinado a ser convertido en acero en hornos de arco eléctrico. También puede haber cantidades muy substanciales de azufre y/o fósforo. De forma parecida, el agente reductor puede ser, virtualmente, cualquier material carbonoso sólido cuya utilización es, económicamente, factible. Ello comprende, por ejemplo, carbonos no coquizables e incluso aquellos con contenidos muy substanciales de azufre y de cenizas.

El óxido o mineral y agente reductor pueden cargarse en los tamaños de partículas que son normales para la reducción en hornos rotativos. No hay ninguna exigencia particular para nodulizar el mineral y/o el agente reductor. Con el fin de obtener el mas alto tanto por ciento de reducción del mineral de

402462



hierro cargado en el horno rotatorio de reducción.

Si se desea, se pueden añadir al mineral y al agente reductor, fundentes normales como, por ejemplo, piedra caliza en proporciones formadoras de escoria. Sin embargo, estos fundentes son, por lo general, materiales básicos. Además, no siempre son esenciales para un funcionamiento adecuado del horno y esto es particularmente cierto en el contexto de la presente invención. Cuando el horno funciona con la ausencia substancial de estos materiales añadidos formadores de escoria, como son la piedra caliza y/o la dolomita, o con una cantidad limitada de tales materiales, manteniendo con ello un estado ácido en la carga a medida que se reduce, pueden eliminarse cantidades variantes de hasta un 50 por ciento de azufre, de la carga como SO₂ en los gases desprendidos del horno rotativo.

En común con algunos otros procedimientos de horno rotativo, el mineral es reducido con el material carbonoso sólido como agente reductor primario a una temperatura del orden de aproximadamente 600 a aproximadamente 1.300°C. El tiempo, la temperatura y la atmósfera del horno están regulados para producir un efluente que es una mezcla de partículas de hierro reducido, ganga, materiales eliminadores de azufre (caso de que se hayan añadido), cenizas y, posiblemente, agente reductor sin quemar, que son de consistencia sólida a pastosa y en los que la reducción del hierro disponible ha sido completada hasta por lo menos, alrededor del 80 por ciento de la terminación teórica.

En una forma preferida de la invención, las condiciones del horno están controladas de manera que se produzca un efluente en el que las partículas se encuentren en estado sólido esto es, la carga se mantiene por debajo de la temperatura de sus ingredientes durante su paso a través del horno. Las condi-

402462



972

ciones del horno y/o de la carga del horno se seleccionan y controlan inhibiendo la formación de sinterizado o nódulos en el efluyente del horno.

5 De este modo, por lo menos alrededor de un 75 por ciento, más preferentemente alrededor de un 90 por ciento y mucho más preferentemente por lo menos alrededor de un 95 por ciento por peso del hierro reducido contenido en el efluyente del horno rotativo está sin sinterizar y sin nodulizar.

10 Contrariamente a la práctica anterior, el efluente del horno rotativo no se carga directamente en la composición de la carga de un alto horno, horno eléctrico de fusión o reducción, aparato de fusión rotativo o de lecho fluidificado; ni se enfria rápidamente antes de la separación de la escoria, como se ha hecho en los procesos predominantes en hornos rotatorios. Al evacuar de la cámara rotativa del horno, a una temperatura situada
15 dentro de la escala anterior, y mientras se mantiene a dicha gama de temperatura, el efluente del horno rotativo se introduce en una zona de fusión que está separada del horno y que, normalmente, tiene paredes fijas. En esta zona de fusión, el hierro
20 que hay en el efluente del horno rotativo se funde por primera vez.

La mayor parte y, preferentemente, toda la cantidad de calor aplicado al efluente del horno para elevar su temperatura en la zona de fusión desde la temperatura de salida del horno a
25 la gama de 1500°C a 1600°C, se proporciona quemando combustible sólido carbonoso y/o combustible líquido por medio de quemadores colocados en posición para dirigir las llamas y gases de combustión resultantes directamente sobre el efluyente sin fundir y en periodo de fusión, o dirigiendo un chorro de oxígeno, aire u otro gas portador de oxígeno en el combustible carbonoso sólido
30 incluido el agente reductor sin quemar que flota en la escoria, que se forma en la zona de fusión, o mediante una combinación de lo antedicho. Durante la fusión, el efluyente sin fundir y en estado de fusión está sustentado preferentemente en un soporte sólido, como es el piso o solera de la cámara de fusión, y/o
35

402462



sobre un baño de efluente fundido, mejor que ser suspendido, por ejemplo, en un lecho fluidizado. La fusión del efluente proporciona hierro fundido, sobre el cual flotará la escoria que contiene la ganga, el material estéril, cenizas y así sucesivamente. Cuando la carga del horno rotativo tiene una proporción de $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ que es alrededor de 0,5 y, preferentemente, menos, las reacciones $\text{SFe} + \text{SiO}_2 + 2\text{C} \longrightarrow \text{SSi} + 2\text{CO} + \text{Fe} (1.050^\circ\text{C}+)$ y $\text{S}_2\text{Fe} + \text{SiO}_2 + 2\text{C} \longrightarrow \text{SiS}_2 + 2\text{CO} + \text{Fe} (1.650^\circ\text{C}+)$ se provocarán en el efluente a medida que su temperatura progrese ascendente-
mente dentro de la zona de fusión. De este modo, del contenido de S en la carga del horno rotatorio, puede eliminarse por formación de S Si y S_2Si .

Ventajosamente, el hierro fundido puede refinarse en la zona de fusión, inyectando en el hierro sólidos en polvo apropiados y/o gases para eliminar el azufre, el fósforo u otras impurezas. Los sólidos en polvo pueden inyectarse con gases portadores inertes, como es el nitrógeno, o pueden ser arrastrados en gases activos, como son el oxígeno o el aire. La escoria resultante y las impurezas que contiene en ella se separan del hierro por densidad; esto es, el hierro y la escoria son estratificados y, luego, se separan, por ejemplo, por decantación o colando por separado las capas de hierro fundido y escoria.

En una forma particularmente ventajosa de la invención, la zona de fusión, pudiendo tener una cámara de fusión y uno o dos crisoles, estando situada la primera a un nivel más alto que los crisoles y comunicándose con ellos a través de canaletas o conductos apropiados. A medida que el efluente del horno rotativo se descarga en la cámara de fusión, se forma una pila que es atacada por los flujos de calor, tal y como se ha indicado anteriormente, y el hierro y la escoria se evacúan, a medida que

402462



se funden, a través de las canaletas o conductos, al crisol. Allí, puede efectuarse la inyección de los agentes de refinado antes descritos y los necesarios ajustes de composición de escoria. Actuando de esta manera, el efluente no se sumerge en la escoria mientras el efluente se está fundiendo, reduciendo de esta manera la tendencia del hierro a absorber impurezas de la escoria.

5
10
15
Cuando la cantidad de fósforo contenida en la carga del horno rotativo no es demasiado elevada (por ejemplo, menos de, aproximadamente, un 1 por ciento), es conveniente llevar a cabo la eliminación del fósforo en la zona de fusión mediante inyección en el hierro fundido de, por ejemplo, cal y oxígeno (por ejemplo, gas de oxígeno u óxidos de hierro), sirviéndose de medios de inyección que se extiendan a través de las paredes de la zona de fusión. Este mismo tratamiento puede eliminar varias cantidades que llegan, aproximadamente, al 60 por ciento del azufre restante contenido en el hierro fundido, en la zona de fusión.

20
25
30
Cuando la carga del horno rotativo contenga un nivel relativamente alto de fósforo, por ejemplo, alrededor de un 1 por ciento o más, es, a menudo, conveniente una técnica en cierto modo diferente. En este caso la eliminación del azufre se lleva a cabo en la zona de fusión inyectando fundente básico en el hierro fundido, al mismo tiempo que se limita el potencial de oxígeno de la escoria. De esta forma, el contenido de azufre del hierro fundido puede ser reducido a niveles variantes de hasta un porcentaje bajo del 0,06 por ciento. Cuando se logra la eliminación de azufre de esta forma el hierro fundido puede hacerse pasar del crisol de la zona de fusión a un horno depósito basculante para desfosforar, pasándolo posteriormente a cual-

402462



quier horno productor de acero y convertirse prontamente en acero. El hierro se carga en el horno productor de acero, en estado de fusión.

5 Aún cuando el hierro fundido, sea obtenido de minerales pobres de hierro de la forma indicada, puede representar por lo menos, de alrededor de un 60/100% de la carga del horno eléctrico u otro, de producción de acero.

RESUMEN DESCRIPTIVO DEL EQUIPO PROPUESTO POR EL INVENTO

10 El equipo de este invento puede usarse para el proceso descrito así como para otros procesos de fusión. El equipo está compuesto, por lo menos, por dos depósitos que se comunican entre sí por dos conductos abiertos bien directamente a través de aperturas en sus respectivas paredes o, en el caso de que estén juntos, por medio de otras formas de comunicación.

15 El primer depósito llamado CAMARA DE FUSION tiene una base elevada con relación a la base o suelo del segundo depósito estando dicha primera base o suelo construido en forma tal que vierta el material fundido por gravedad en el segundo depósito.

20 A través de las paredes de la CAMARA DE FUSION en una situación elevada con relación a su base o suelo hay una entrada cuya finalidad es la de suministrar el material sólido que se va acumulando en su base o suelo proporcionando dicho suministro de material durante toda la operación o proceso.

25 A lo largo de las paredes de la CAMARA DE FUSION a una altura elevada con relación a su base o suelo, hay una serie de entradas por donde se enfocan las llamas de los QUEMADORES sobre la masa del material que descansa en su base o suelo.

30 Los QUEMADORES empleados están montados directamente en el exterior de la superficie de la CAMARA DE FUSION con sus salidas desembocando directamente en las aperturas destinadas a

402462



entrada de las llamas pudiendo dichos QUEMADORES distanciarse exteriormente y ser conectados con la CAMARA DE FUSION por medio de conductos acoplados a las entradas de dicha CAMARA DE FUSION.

5 En el diseño preferente de este equipo los QUEMADORES y las entradas a la CAMARA DE FUSION destinadas a dar entrada a las llamas, dichas entradas están colocadas en una forma tal que dirijan las citadas llamas sobre la pila de material o escombrera en un ángulo de incidencia con relación al eje perpendicular a dicha pila o escombrera entre 0 a alrededor de 45
10 preferentemente de 0 a alrededor de 30. El tipo más aconsejable de QUEMADOR es el CICLONICO debiendo tener entradas apropiadas para combustible sólido carbonoso y gas que produzca un vértice o remolino de combustible fundidor sólido. Sin embargo pueden
15 emplearse otros tipos de QUEMADORES.

 El CRISOL o segundo depósito tiene su techo a un nivel inferior al techo de la CAMARA DE FUSION. Igualmente la altura promedio de este CRISOL o segundo depósito con relación a su base o suelo, es menor que la altura promedio que la CAMARA DE
20 FUSION inicial tiene con relación a su propia base o suelo.

 En esta forma los gases de combustión procedentes de la CAMARA DE FUSION se mantienen en un contacto más estrecho o cercano con el material contenido en dicho CRISOL o segundo depósito.

25 Los niveles del contenido de este CRISOL se controlan por medio de una compuerta que regula la salida del material derretido y por otra situada a un nivel más alto que dicha compuerta destinada a recoger la ESCORIA que se vaya formando durante el proceso.

30 En los diseños preferentes de este invento la salida

402462



destinada para la ESCORIA está, al menos parcialmente, por debajo del nivel de la base de la CAMARA DE FUSION inicial.

5 Con la ayuda de los adjuntos dibujos y el texto descriptivo que le sigue se dan algunos ejemplos de como se opera el invento. Debe sin embargo entenderse que dichos ejemplos son a modo de ilustración pero que pueden aplicarse otras formas, dentro de las grandes posibilidades del propio invento, que pueden ser adaptadas por los especialistas en esta industria.

En estos dibujos:

10 La figura 1 es un esquema de una primera realización de la invención.

Las figuras 2 y 3 son las primera y segunda hojas de un diagrama esquemático de una segunda realización de la presente invención.

15 La figura 4 es un diagrama esquemático de una modificación de la invención que puede aplicarse bien sea a la primera o a la segunda u otras realizaciones de la invención.

La figura 5 muestra una zona de fusión y un horno para la producción de acero.

20 DESCRIPCION DE UNA PRIMERA REALIZACION

25 En la figura 1, el número 4 representa un horno rotativo de reducción del tipo corriente, equipado con tres quemadores de dirección descendente; un tubo de soplado ascendente 6, en su extremo de salida; tubos de admisión o entrada 3 y 6 para el aire de combustión y el aire de soplo, respectivamente; y el conducto de combustible 5 que proporciona suministro a los mencionados quemadores y al tubo soplador 6. En el extremo ascendente del horno hay una salida 2 para los gases de combustión. Las materias primas sólidas se alimentan al horno a través de una canaleta de vertido o descarga 1, situada en dicha salida.

30

402462



El mineral de hierro puede ser de cualquier grado, conteniendo, por ejemplo, alrededor de un 20 ó un 30 por ciento a, aproximadamente, un 69 por ciento o más de hierro.

5 El principal agente reductor, esto es, el material utilizado para reducir la mayor proporción de peso de la carga total reducible del horno, es cualquier sólido carbonoso apropiado. Es norma común y corriente en este gremio referirse al sólido carbonoso como material que reacciona directamente con el óxido de hierro. Sin embargo, también se apoya sólidamente
10 la hipótesis de que el sólido carbonoso se convierte primeramente en monóxido de carbono mediante la combustión con gases portadores de óxígeno asequibles en el horno, y que es este monóxido de carbono (y, posiblemente, también el hidrógeno, si se utiliza un carbón altamente volátil) el que reacciona con el óxido de
15 hierro en el mineral. Indistintamente de qué teoría es la correcta, el agente reductor carbonoso sólido se considera, no obstante, que actúa directa o indirectamente como principal agente reductor. Aún cuando se convierta primeramente en CO, sigue proporcionando la mayor parte del carbono del cual se forma el
20 CO₂. Ni que decir tiene, sin embargo, que la reducción con el agente reductor carbonoso sólido presente en el lecho del material en el horno rotativo equivale a la reducción que se lleva a cabo con monóxido de carbono, que se genera predominantemente de suministros de carbono de fuera del lecho. La presencia del
25 carbono afecta las variaciones físicas y químicas que se producen en el lecho durante la reducción del horno rotativo. Aunque pueden utilizarse materiales de alto grado, la invención permite utilizar materiales de carbono de bajo grado, tales como el carbón no coquizable, lignito, coque pulverizado, finos de antracita, carbón bituminoso, carbón con alto contenido de azufre,
30



402462

alquitrán de hulla y similares, incluso en la misma carga con minerales de grado bajo.

5 Las materias primas sólidas se cargan en los tamaños de partícula usuales para su reducción en un horno rotativo y a una relación de peso de carbono a hierro de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,9 y, preferentemente, alrededor de 0,45 a aproximadamente 0,8. Los materiales descienden gradualmente por la inclinación del horno, mezclándose en contacto íntimo y aumentando rápidamente de temperatura. A unos 600°C, comienza la
10 reducción del mineral. La temperatura y el tiempo de residencia de la carga en el horno están regulados para completar la reducción del mineral de hierro al grado de, por lo menos, alrededor de un 80 por ciento de la terminación teórica, y para impartir una temperatura final o de salida a la carga que es de aproximadamente de 900° a 1.300°C y, preferentemente, de aproximadamente
15 1.100° a 1.200°C. Las partículas pastosas resultantes de la esponja de hierro, ganga y otros materiales caen por una canaleta de descarga conectada al extremo de salida del horno. Pueden añadirse materiales eliminadores de azufre, como, por ejemplo, cal, al efluente a través de la canaleta de descarga 7, cuando
20 así se desee.

Si se desea, el efluente del horno rotativo puede almacenarse durante algún tiempo en recipientes apropiados (no mostrados), pero, de forma preferente, se introduce en la zona de fusión del horno de fusión 14, directamente del horno, preferentemente sin extracción de calor o agente reductor sin quemar
25 (en su caso). De forma preferente, la carga de la zona de fusión es todo el efluente del horno rotativo conteniendo todo el hierro reducido y ganga procedentes del horno.

30 La zona de fusión de hierro y de ganga tiene una pared

402462



1972

de sustentación esencialmente perforada, o piso, pero, desde luego, puede tener unos cuantos agujeros de colada u otros canales apropiados, para la eliminación del material fundido. Se prefiere que las paredes laterales de la zona de fusión sean "normalmente fi-
5 jas", lo que significa que, por lo general, permanecen en reposo durante la operación de fusión, pero esta terminología incluye la posibilidad de que pueden desplazarse de cuando en cuando para ayudar al vertido del contenido de la zona, como en el tipo basculante de horno.

10 La zona de fusión 14 está provista, asimismo, de varios medios para calentar el efluente del horno rotativo y para mantenerlo a la temperatura deseada, que es, aproximadamente, de 1500° a 1700°C aproximadamente y, preferentemente, de 1550° a 1650°C, aproximadamente. Estos medios están dispuestos de manera que di-
15 rigen el calor en sentido descendente desde una posición por encima del hierro y la ganga en fusión. Uno de estos medios puede ser un tubo de soplo de aire 9, para quemar cualquier cantidad de carbono residual contenida en el efluente del horno y flotante en la escoria que se va formando. Otros medios son los quemadores
20 10 y 12, que pueden quemar carbón o un combustible "fluido", esto es, un combustible líquido, gaseoso o de vapor, como, por ejemplo, fuel-oil o alquitranes residuales atomizados por vapor, o metano, o monóxido de carbono o cualquier combinación de éstos y otros combustibles. Los caudales de aire y/o oxígeno y de combustible
25 de los quemadores se regulan para mantener la temperatura deseada en la zona de fusión. La mayor parte del calor aplicado al efluente del horno para elevar su temperatura desde la de salida del horno a la gama de 1500° a 1700°C, se suministra mediante el quemado del antes mencionado carbón y/o combustible fluido (in-
30 cluido el carbón residual en el efluente del horno), en distinción

402462



del coque quemado en un alto horno y mediante combustión química en distinción del caldeo eléctrico. El equilibrio del calor aplicado puede generarse de cualquier forma que se desee, pero en la forma preferida de la invención, esencialmente todas las exigencias de calor para elevar el efluente del horno y mantenerlo a 1500°-1700°C en la zona de fusión, se producen con los medios antes indicados por la combustión de carbón y/o combustible líquido ante la ausencia sustancial de coque agregado al alto horno y sin consumo de energía eléctrica para el caldeo directo del efluente. El efluente gaseoso sale a través de la chimenea 8.

El hierro fundido puede evacuarse de la zona de fusión tan rápidamente como se produce, necesitando, posiblemente, cierta separación auxiliar de la escoria en una unidad separada de la zona de fusión, en sentido descendente de ella. Sin embargo, en esta realización de la invención, hay cierta retención del hierro fundido en la zona de fusión, de modo que se mantiene en ella un charco de hierro fundido y la unidad de separación auxiliar de escoria puede dispensarse de ello. En tal caso, la mayor parte, pero, preferentemente, de forma sustancial, todo el efluente recién cargado del horno rotativo entra en el charco de hierro fundido en el estado sólido a pastoso en que deja el horno rotativo, de modo que la escoria se ve obligada a flotar en sentido ascendente dentro del baño de fusión desde el efluente de fusión sólido a pastoso, a medida que este se funde, mientras que el hierro recién fundido se deposita en sentido descendente (relativamente), desde la escoria. La operación de la zona de fusión puede realizarse sobre una base continua o por hornadas, teniendo el efluente del horno un tiempo medio preferido de permanencia de unos 5 minutos a 5 horas dentro de la zona de fusión. De todas las maneras, el tiempo de detención del hierro fundido

402462



en la zona de fusión será, normalmente, por lo menos suficiente para efectuar la estratificación del hierro fundido y de la escoria y puede prolongarse durante un periodo de tiempo mayor, según sea, por ejemplo, el grado o alcance de los procedimientos químicos de refinación o fino, en su caso, que se practiquen en la zona de fusión. Cuando se utilizan agentes de afino, pueden inyectarse en forma de polvos y/o gases a través de la entrada ll.

El horno de fusión 14 está, también, provisto de una puerta lateral 13 para la evacuación de la escoria. Esta puerta da a las canaletas de vertido y a los medios de remoción de la escoria, que no se muestran. El hierro fundido puede retirarse de la zona de fusión a través de una salida practicada en el fondo de dicha zona.

Si se quieren sacrificar los beneficios económicos de utilizar el hierro resultante en forma líquida puede solidificarse en forma de nódulos para su envío a un horno eléctrico u otros hornos para aceros, emplazados en puntos distantes. Sin embargo, de acuerdo con una realización preferida de la invención el horno rotativo, el horno de fusión 14 y el horno de arco eléctrico 16 están situados juntos y el hierro es alimentado del horno de fusión al horno de arco eléctrico en forma fundida, a través del conducto de vertido 15. En el horno de arco eléctrico 16, arcos eléctricos, generados por electrodos 17, 18 y 19 y aditivos corrientes para la fabricación de acero, convierten el hierro procedente del horno de fusión, o mezclas de dicho hierro con chatarra, en acero.

Desde luego, se apreciará que, en la medida necesaria, todo el equipo de que se ha hablado anteriormente está forrado con ladrillos refractarios u otros materiales resistentes a altas

402462



temperaturas, apropiados para las condiciones que prevalecen en él. Además, los diversos quemadores y tubos de gas se han representado en forma esquemática, ya que la provisión de quemadores apropiados figura perfectamente dentro de la práctica y experiencia de los entendidos en esta materia.

5 El contenido de impurezas (fósforo y azufre) en el hierro líquido trasladado del horno de fusión 14 al horno de arco eléctrico 16 depende de la calidad de las materias primas cargadas en el horno rotatorio de reducción 4. A este respecto,
10 debe señalarse que la naturaleza del presente procedimiento hace que sea muy sencillo eliminar, de forma económica, proporciones substanciales de estas impurezas del hierro, antes de su carga en el horno eléctrico, haciendo posible, de este modo, a su vez, reducir drásticamente o eliminar la necesidad de cargar
15 chatarra en el horno eléctrico. Al hierro líquido contenido dentro del horno eléctrico 14 pueden añadirse varios materiales de afino, como son la cal y similares.

DESCRIPCION DE UNA SEGUNDA REALIZACION

En la figura 2, se representa un esquema, parte en
20 sección, de una segunda y preferida realización de la invención. Esta realización comprende un tren de preparación de materias primas opcional. Desde luego, puede omitirse cuando las materias primas se reciben en los tamaños de partícula deseados.

Es una ventaja de la invención que no requiere peletización del óxido de hierro y del agente reductor, bien sea
25 individualmente o de forma combinada. De este modo, de acuerdo con la presente invención, se puede cargar mineral en terrones en la trituradora de mineral 20 y carbón grueso en la trituradora de carbón 21. Las partículas de tamaño reducido que se descargan
30 de estas mezcladoras entran en la tolva 22 de la mezcladora de

402462



tambor 23, en donde son agitadas con el fin de ponerlas en forma de una mezcla más homogénea. La mezcla del óxido y del agente reductor puede realizarse sin la adición de aglomerante y sin la conversión de toda la mezcla a pellets. Como la invención no
5 requiere la carga de pellets de mineral y/o de agente reductor en el horno, se puede someter tanto el óxido como el agente reductor, simultáneamente, a un cribado en la misma serie de cri-
bas 24 que reciben la descarga libre fluyente procedente de la mazcladora de tambor 23, separar las fracciones finas y gruesas
10 de determinados tamaños de partícula y descargar la carga res-
tante del horno rotativo en la tolva receptora 25 del horno ro-
tativo 26.

El carbono sólido cargado en el horno rotativo es, por lo menos, normalmente igual a, pero preferentemente en exceso,
15 al necesario para reducir todo el hierro en la carga. El exceso de carbono puede estar presente en la carga inicial en el horno. Sin embargo, cuando se reduce con agentes reductores muy volátiles, tales como, por ejemplo, el lignito, es norma convencional y corriente en el arte mantener una parte del agente reductor
20 fuera de la carga inicial y añadirla al lecho del horno en cierto punto o puntos intermedios de sus extremos. En este caso, es posible que el exceso no esté presente hasta que la carga haya sido reducida parcialmente. Asimismo, se utilizan, por lo general
25 agentes reductores volátiles con el objeto de carbonizar el cuerpo volátil y, posiblemente, parte del carbono sólido contenido en él, para proporcionar calor al horno. Cuando se quema una
parte del carbono en el agente reductor, la cantidad total de agente reductor cargada será, desde luego, mayor que la cantidad estequiométrica para la reacción de reducción. En el caso
30 de agentes reductores que no son, esencialmente, carbono puro,



402462

la cantidad de carbono o cualquier exceso se calculará, desde luego, sobre la base de la cantidad de carbono realmente disponible en el agente reductor.

5 El exceso de carbono dentro de la carga del horno rotativo también es asequible para reducir el óxido de hierro en FeO en la zona de fusión. Aún cuando pueden tolerarse excesos relativamente grandes de carbono en la carga del horno rotativo, la inclusión de cantidades que excedan, esencialmente, la que se consume por reducción en la zona de fusión constituirá, normalmente, un desperdicio innecesario de combustible.

10

Como no es necesario nodulizar el hierro en el horno, ni formar una escoria de filamentos, tal y como se utilizan en el proceso de Krupp-Renn, ni enfriar y separar magnéticamente el efluente del horno rotativo, la composición de la carga del horno rotativo puede variarse con mucha menos dificultad de lo que sucede en los actuales procedimientos antes mencionados.

15 De este modo, en la realización presente, los fundentes básicos (como son la piedra caliza, la dolomita y similares) o bien se omiten por completo de la carga del horno rotativo o bien se restringen en cuanto a cantidad, de modo que se mantenga un estado ácido en la escoria, realzando, de este modo, los porcentajes de azufre en la carga que se convierte en SO y SO₂ en el horno. De esta manera, puede eliminarse hasta un 50% del azufre presente en la carga del horno rotativo, durante la reducción. También, la productividad del horno aumenta con ello.

20

25

El horno rotativo 26 debe tener la longitud suficiente y estar provisto de los medios de caldeo necesarios para conseguir una reducción del óxido del hierro en la carga, en un grado del 80 al 95 por ciento de la cifra teórica. Los hornos preferidos son los empleados en el proceso SL/RN, y, para mayor

30

402462



información sobre tales hornos, se sugiere se consulte el estudio de Janke y Garbe, publicado en Metallgesellschaft AG. De este modo, por ejemplo, este horno puede equiparse con un quemador de gas o caldeado por aceite 27 en su extremo descendente y una chimenea (para los gases desprendidos) 29, en su extremo ascendente. En varios puntos, a lo largo del horno, se pueden instalar quemadores cilíndricos 28, que son de ayuda para mantener el grado deseado de temperatura en el horno. Cuando el quemador 27 de corriente descendente es sustituido por un inyector de carbón en polvo y/o el agente reductor comprende la cantidad suficiente de cuerpos volátiles para proporcionar la mayoría del calor necesario en el horno rotativo, los quemadores cilíndricos pueden sustituirse por tubos para inyectar gases portadores de oxígeno, sustentadores de la combustión, como son el aire, el monóxido de carbono y/u oxígeno, dentro del horno.

De acuerdo con la forma preferida de operación, el horno rotativo se hace funcionar en una temperatura de trabajo por debajo del punto de fusión de los ingredientes de su lecho móvil, y, preferentemente, de manera sustancial, por debajo de la temperatura de fusión de todos los ingredientes del efluente. De forma aún más preferida, la temperatura máxima de trabajo y/o la temperatura de fusión de cenizas de cualesquiera carbones que pudieran utilizarse como agentes reductores carbonosos no necesitan condiciones especiales de que la temperatura de trabajo sea, por lo menos, de alrededor de los 50°C menos, y mejor de alrededor de los 100°C menos, que la temperatura de fusión en cenizas del carbón como en otros procesos. Cuando se opere con las antedichas condiciones de temperatura y eliminando o restringiendo los fundentes básicos, tal y como se ha dicho antes, del 80 al 95% del producto reducido del horno rotativo es una masa

402462



fluyente de partículas de hierro, óxido de hierro sin reducir (FeO), ganga, carbono o carbón sin quemar, cenizas y fundente o absorbente de azufre (en su caso). Este efluente puede contener hasta el 80 por ciento del fósforo presente en los materiales cargados en el horno rotativo.

El efluente, sea cual sea su forma final (de sólida a pastosa) cae por una canaleta de vertido 31 a la primera parte 32 de la zona de fusión, donde es atacado por las llamas de la combustión del combustible carbonoso líquido y/o sólido, como se describe con más detalle a continuación. En la mayor parte de los casos, el carbono sin quemar en el efluente (el C que no ha sido consumido en el horno bien sea por combustión o por reducción) será del orden de, aproximadamente, el 5 al 25 por ciento en peso del carbono cargado en el horno, con, aproximadamente, el 5 al 15 por ciento o el 10 por ciento como porcentaje más típico.

El extremo superior de la parte primera o inicial del calentador o cámara de fusión de la zona de fusión está rodeado por un anillo de distribución de aire 33, que está adaptado para recibir aire precaldeado a través del conducto. El aire procedente del anillo de distribución 33 y el combustible se suministran a los quemadores (no representados), que están orientados para dirigir las llamas y los gases de combustión sobre un montón 29 de efluente del horno rotativo en la cámara de fusión 32. Esta cámara de fusión 32 se comunica a través de un conducto 34 con un crisol 35, que se encuentra a una elevación inferior al piso de la cámara de fusión 32. Los quemadores de la parte de la cámara de fusión funcionan a una temperatura de llama lo suficientemente alta, por ejemplo, alrededor de los 1800° - 2000°C, para fundir el efluente del horno rotativo y/o

402462



producir un cambio suficiente de viscosidad para hacerle fluir por gravedad a través del conducto 34 al crisol 35 mientras se encuentra en estado semi-fundido o fundido.

5 A medida que el montón o pila 29 de efluente sin fundir y en periodo de fusión, contenido en la cámara de fusión 32 disminuye, se repone continuamente con efluente nuevo procedente del horno 26. Preferentemente, el horno y la cámara de fusión operan de tal forma que mantienen la canaleta de descarga 31 de conexión llena de efluente sin fundir. De esta forma, el paso
10 de gases a través de la canaleta 31 se impide, y los gases generados de combustión en la cámara de fusión 32 se evacuan al crisol 35 por el conducto 34, para su ulterior contacto con el efluente fundido o semi-fundido, proporcionando, de esta forma, una contribución a la formación de baño de hierro líquido y
15 escoria en el crisol 35.

Si ha habido una gran eliminación de azufre en el horno rotatorio, la fusión del efluente del horno en la cámara de fusión con la escoria en estado ácido puede eliminar casi totalmente el azufre restante. Esto puede ocurrir mediante las reacciones antes indicadas, y/o por volatilización, y el azufre puede
20 recuperarse si se desea, por extracción solvente de gases de salida con pirrolidona de polivinilo o por medios de otros procedimientos. De esta forma, puede eliminarse del hierro aproximadamente de un 10 a un 30 por ciento del S de la carga del horno
25 rotatorio.

Es una ventaja de la presente realización que la base del montón 29 del efluente del horno rotativo se encuentra al nivel superior o por encima del mismo, del baño 36 que hay presente en la solera del crisol 35. Ya que el efluente sin fundir
30 y en fusión en la parte de la cámara de fusión 32 no está sumer-

402462



1972

gido en la capa de escoria del baño 36 y la escoria y el hierro pueden fluir a sus capas respectivas en el baño 36 en cuanto su viscosidad lo permite, el montón de efluente 29 no está sometido a un contacto con la escoria y, por lo tanto, tiene menos
5 disposición a absorber impurezas de la misma. Asimismo, la no inmersión del montón 29 dentro del baño 36 puede mejorar la transferencia, especialmente a la parte inferior del montón.

En el grado necesario, pueden utilizarse quemadores adicionales (no mostrados) y/o medios para inyectar gases portadores
10 de oxígeno en el efluente (quemando con ello el carbón residual) en la solera del horno 35, para asegurar que la fusión del hierro se completa antes de que deje la zona de fusión. De este modo, hay presente un baño 36 de hierro fundido con escoria semi fundida o totalmente fundida flotando en la parte superior,
15 en el crisol 35. La estratificación del hierro fundido y de la escoria en la zona de fusión permite la recuperación por separado del hierro y de la escoria a través de la colada de metal fundido 38 y el conducto 50. Por lo general, la reposición o repostaje del montón 29 de efluente nuevo procedente del horno se mantiene,
20 esencialmente, en equilibrio con la transferencia de efluente fundido y semifundido al crisol 35, y las sangrias del hierro y de la escoria se mantienen esencialmente en equilibrio con dicha transferencia, para mantener inventarios razonablemente estables de materiales en las diversas zonas cuando el proceso
25 funciona sobre una base de continuidad. El hierro fundido, con o sin refino previo tal y como se describe más abajo, puede cargarse entonces en cualquier horno para la fabricación de acero o convertidor, para el ajuste final de su composición con respecto al carbono y otros elementos constituyentes.

30 Sin embargo, una realización particularmente ventajosa

402462



de esta invención implica la inyección de sólido y/o gaseoso y/o agentes eliminadores de azufre y fósforo en el hierro fundido, dentro de la zona de fusión. Esto está facilitado por el espacio libre que hay sobre el baño 36, a través del cual varios
5 medios de inyección 37, incluidas canaletas de descarga, conductos, probetas y boquillas, pueden comunicarse con el baño desde arriba.

Con o sin inyección de agentes de afino para el fósforo y/o el azufre, el hierro fundido procedente de la piquera o
10 colada de metal fundido 38 de la solera 35, se carga preferentemente a un horno de arco eléctrico directo para la fabricación de acero 40 que tiene un revestimiento básico 41, un techo 42, una solera 47, una compuerta receptora 43 en el techo y electrodos 44 que se proyectan a través del techo. Estos electrodos
15 están conectados a suministros de energía del tipo normal (que pueden ser de menor capacidad que la normalmente necesaria cuando se opera con cargas frías) y están sustentados mediante un dispositivo de descenso automático que los mantiene bien sea ligeramente por encima o en contacto con el baño fundido de escoria 39 y metal 45. Se ha previsto una puerta 46 para la introducción de aditivos, muestreo, manipulación de la escoria, etc. Se ha previsto una canaleta de descarga 48 para la sangría del metal fundido y de la escoria. Este horno puede hacerse funcionar de la forma corriente, utilizando los fundentes, oxidantes
20 y agentes de aleación usuales, de acuerdo con la norma de doble o simple escoria.

En esta realización preferida de la invención, se ha previsto la eliminación por separado de la escoria fundida de la solera 35 a través del conducto 50 (separado del hierro fundido).
30

402462



La escoria fundida forma un baño 51 dentro del crisol 52. Allí, es soplada con viento para quemar el carbono residual que flota sobre la escoria, con el fin de recuperar su calor potencial, y puede mezclarse con cualesquiera aditivos que se desee para hacer que la escoria, después de su solidificación, sea de utilidad como fertilizante, árido, abrasivo, etc. También pueden situarse quemadores (no representados) en esta zona, si fueran necesarios, para mantener fundida la escoria o ayudar a la incorporación de los aditivos. La escoria así tratada se descarga en estado fundido a través de la canaleta de descarga 54, en una vagoneta 55, en la que puede transportarse a otro punto para su conversión a la forma física que se desee.

Los gases calientes de la combustión se recogen, procedentes del crisol 35 y crisol 52, a través de chimeneas 60 y 61 y el conducto 62. Estos gases son alimentados alternativamente a través de las válvulas 63 y 64, a los termointercambiadores de recuperación 65 y 66, que contienen regeneradores de calor de ladrillo 67 y 68, respectivamente. Cuando reciben los gases calientes de la combustión, los regeneradores de calor se caldean. Al alcanzar determinada temperatura, los gases calientes de combustión se desvian al otro termointercambiador y, entonces, se utiliza el termointercambiador con el regenerador de calor para calentar el aire de entrada. Después de calentar los regeneradores de calor, los gases salen a través de las válvulas 72 y 73, por el conducto 74. El aire que se va a precalentar penetra en los regeneradores de calor a través del conducto 69 y es suministrado al termointercambiador apropiado a través de las válvulas 70 y 71. Al ser calentado a su paso por los regeneradores de calor caldeados 67 ó 68, el aire es descargado del termointercambiador al conducto y al anillo de distribución de

402462



aire 33, según se ha indicado anteriormente.

En una forma particularmente preferida de la zona de fusión, que se representa en las figura 3 y 4, la parte de calentador inicial o cámara de fusión de la zona de fusión tiene un extremo superior en forma de cono truncado, a través de la cual se abre el conducto 30, conectado al horno rotativo. El anillo de distribución de aire 33, alimentado por el conducto rodea el extremo superior de la parte de cámara de fusión, en la que están instalados calentadores ciclónicos 80. Los quemadores 80 tienen paredes interiores y exteriores 81 y 82, las cuales, entre sí, definen un espacio 83 para la circulación del refrigerante, que puede ser agua, que penetra a través del orificio de entrada 84 y sale por el orificio de salida 85. El gas de apoyo de la combustión de gran velocidad penetra en los quemadores 80 a través del aro de distribución y entradas tangenciales 86, formando un torbellino en el que se quema el carbón de alta emisividad, bajo en cenizas, admitido a través del conducto 87. La intensa llama radiante resultante 88 (por ejemplo, a 1800 - 2000°C) se proyecta a través de la compuerta o salida de llamas 89 y lejos de la pared de la cámara en un ángulo que puede oscilar, por ejemplo, de unos pocos grados y, preferentemente, por lo menos 30° (y más preferentemente por lo menos 45°) a la perpendicular (como se indica), enfocando de este modo la parte más caliente de la llama sobre el montón más bien que sobre las paredes refractarias. De este modo, el desgaste del material refractario se reduce, al mismo tiempo que se utilizan llamas que son tan calientes o posiblemente más calientes que en los hornos de solera abierta.

El piso de la sección de la cámara o calentador inicial 91, a más alto nivel que el piso de la solera 92, está co-

402462



nectado mediante canaletas u otros medios para que el material fluya por gravedad del piso superior al inferior. La sangria de metal fundido 38 está en el piso 92. La sección de calentador inicial está en comunicación abierta con la parte de solera 35 de la zona de fusión para proporcionar el paso libre de gases de dicha sección a dicha parte del crisol. Una bóveda o techo 94 se ha previsto encima de nivel normal para el baño de metal fundido y escoria fundida 39, que se forma en este crisol de la zona de fusión. El techo 94 está situado lo suficientemente próximo al nivel del baño con el fin de que pueda conducir, por encima de la superficie de dicho baño, los gases de combustión descargados de la sección del calentador inicial.

Entre los extremos del crisol 35, hay un tubo de inyección de viento 93 (que puede estar provisto de una portezuela para cerrarlo cuando no se utilice) y, por lo menos, una lanza de manguera 37 que tiene una salida dirigida en sentido descendente. La lanza de manguera 37 puede estar conectada a un suministro 95 de gas inerte y/o portador de oxígeno, y puede estar provista de medios 96 para arrastrar agentes sólidos de afino. Una válvula 97 controla o regula el caudal de gas a través de la lanza de manguera 37. Se entenderá que la zona de fusión estará provista de un número suficiente de dichas lanzas de manguera, adecuadamente espaciadas, para completar el afino necesario dentro del tiempo de residencia deseado y con un nivel aceptado de uniformidad.

El nivel de la capa de escoria en la sección de solera 35 puede regularse mediante una compuerta móvil o mirilla 100, en el conducto 50. Los medios de compuerta o de mirilla o visor pueden estar provistos de medios (no representados) para elevarlo o descenderlo, controlando con ello el flujo de escoria a la so-

402462



5 lera opcional 52, donde la escoria forma un baño 51. Esta solera
de escoria tiene un piso 101 que está a un nivel más bajo que el
piso de la sección de calentador inicial o cámara de fusión 32
y la sección de solera 35. Como la sección 35, la solera o crisol
de escoria 52 tiene una bóveda o techo 102 que está lo suficien-
temente cerca del nivel normal del baño de escoria 51, para man-
tener estrecho contacto entre la superficie de dicho baño y los
gases que pasan a través del espacio de encima del baño. Entre
10 los extremos de la solera de escoria, tubos de soplo 53 pasan a
través del techo 102 para inyectar forzosamente viento comburen-
te para quemar el carbón flotante en el baño de escoria 51. Asimis-
mo, una compuerta 49 (con tapa, que no se muestra) se ha previsto
para la introducción de materiales sólidos en la medida necesaria
para ajustar la escoria a la composición deseada. Los gases de
15 combustión salen de la sección de solera y de la solera de esco-
ria a través de las chimeneas 61 y 60, respectivamente.

El contenido de fósforo de los efluentes de hornos ro-
tativos proceden normalmente del mineral de hierro y, por lo ge-
neral, constituye por lo menos la mayoría y, típicamente, el 80
20 por ciento por peso del fósforo que había presente en la carga
del horno. El azufre contenido de estos efluentes puede emanar
del mineral de hierro o del carbón (por lo general para la mayor
de este último) o de ambos. El contenido de azufre del efluente
puede variar ampliamente, pero puede ser, por ejemplo, de alre-
25 dedor del 50 al 60 por ciento por peso del presente en la carga
del horno.

El fósforo forma del fósforo de hierro, que se disuel-
ve en el hierro. El resultante engrosamiento del tamaño de grano
y la formación de áridos macizos indeseables, fragilizan el pro-
30 ducto final. La mayor parte de los productos de acero contiene

402462

6



5 menos de un 0,05 por ciento de azufre. Aunque puede incluirse hasta aproximadamente un 0,5 por ciento de azufre en los aceros al carbono y de aleación, para mejorar la mecanización, el producto resultante es propenso a la corrosión y carece de ductibilidad. Asimismo, un exceso de azufre entorpece la soldadura, excepto con electrodos especiales que son útiles tan solo en ciertos aceros. De este modo, el contenido de fósforo y de azufre de los productos de acero se controla cuidadosamente.

10 La producción económica de una amplia gama de productos de acero comercialmente aceptables ha sido, hasta ahora, un desafío cuando se produjo hierro en un horno rotativo procedente de una carga que contenía cantidades relativamente altas de fósforo y/o azufre. Y este desafío ha sido particularmente formidable cuando se deseó convertir el hierro resultante en acero, en
15 hornos eléctricos para la fabricación de acero. En respuesta a este desafío, se introdujeron varias técnicas especiales en procesos de reducción directa que apuntaban a controlar estas impurezas. Unos cuantos ejemplos comprenden el alargamiento del horno rotativo y la oxidación de la carga en la primera parte para controlar el azufre; el tratamiento del efluente del horno rotativo
20 en estado sólido para eliminar el azufre antes de la introducción en el horno para la fabricación de acero; y las técnicas especiales de fusión llevadas a cabo en el horno eléctrico para control del fósforo y del azufre. Las anteriores sugerencias no parecen
25 haber hallado una amplia aceptación, posiblemente debido a cuestiones relativas a la facilidad de operación y/o a la factibilidad económica de los procesos de reducción directa que utilizan estas técnicas especiales, en comparación con la vía más corriente de soleras de alto horno a la producción de acero.

30 Visto contra este fondo, es significativo observar que

402462



la presente invención proporciona un proceso de reducción directa por horno rotativo que, a pesar del empleo de minerales y carbones de calidad de amplia variedad, puede descargar económicamente en el horno final de fabricación de acero una carga muy
5 fácilmente convertible en acero de la más alta calidad; y cuando ese horno para la fabricación de acero es eléctrico, la conversión en acero puede realizarse con consumos muy favorables de electricidad, electrodos y tiempo de operación del horno.

El refinado del hierro en la zona de fusión puede llevarse a cabo de diversas formas. Por ejemplo, se puede eliminar el
10 fósforo en el crisol 35, utilizando polvos básicos tales como la cal y la calcita y, en algunos casos, sólidos portadores de oxígeno tales como el óxido de hierro (por ejemplo, mineral). Estos polvos básicos y otros aditivos pueden, por ejemplo, arrastrarse
15 en un chorro de gran velocidad (por ejemplo, subsónico o supersónico) de gas oxidante y soplarse a través de la capa de escoria (debidamente controlada en cuanto a espesor) a través de las probetas 37 (véase la figura 3) y, con ello, inyectarse en el hierro fundido como en los procesos LDAC y OLP. El chorro desplaza
20 localmente la escoria y forma FeO cuando el chorro golpea el metal fundido. El FeO es inmediatamente asequible para fundir el agente básico de afino, acelerando con ello la eliminación de P.

La eliminación del fósforo está favorecida por factores tales como las temperaturas moderadas, un alto contenido de óxido
25 de hierro en la escoria y un alto contenido de oxígeno en el metal fundido. Sin embargo, como se señala en "la confección, conformación y tratamiento del acero", McGannon, Acero USA 1.964, la eliminación del azufre está favorecida por condiciones exactamente opuestas. De este modo, la eliminación del azufre depende
30 de factores tales como altas temperaturas, bajo contenido de óxido

402462



de hierro en la escoria, por ejemplo, menos del 10 por ciento, y un bajo potencial de oxígeno en el metal. Es, por lo tanto, de interés, que cuando la mayor parte del fósforo se elimina del hierro fundido de acuerdo con la técnica de afino antes descrita, puede eliminarse, también, hasta un 60 por ciento del S presente en el hierro fundido antes del proceso de refino. De este modo, haciendo funcionar el horno y la zona de fusión con una carga ácida de tal manera que se maximice la eliminación del azufre, desfosforizando de la forma antes descrita, en la zona de fusión, puede (o pueden) producir, a menudo, una excelente calidad de hierro que puede cargarse directamente en el horno para la fabricación de acero y convertirse fácilmente, en él, en acero de alta calidad, especialmente cuando el hierro fundido contiene menos de, aproximadamente, un uno por ciento de fósforo.

Por otra parte, cuando el contenido en fósforo de la carga del horno rotativo es lo bastante baja de modo que la eliminación de fósforo en el crisol no se necesite, y el contenido en azufre sea relativamente elevado, se puede eliminar simplemente en el crisol 35. Esto puede hacerse, por ejemplo, inyectando un polvo básico de afino, como puede ser cal, a través de las probetas 37 de la forma antes descrita, pero utilizando gases inertes o reductores de inyección, limitando el contenido de óxido de hierro de la escoria y manteniendo más altas temperaturas de operación. Operando de esta forma, se puede reducir el contenido de azufre del hierro hasta un nivel tan bajo como del 0,06 por ciento.

Los tratamientos de afino del tipo mencionado pueden facilitarse mediante una administración apropiada de la escoria en la zona de fusión. Por ejemplo, cuando el efluente proporciona una escoria de, esencialmente, composición ácida y se desea

402462



realizar un proceso de afino que implique el empleo de escoria
básica en la solera 35, pueden proporcionarse medios para reti-
rar, por lo menos, una parte de la escoria ácida antes de dicho
tratamiento. Esto puede hacerse, por ejemplo, mediante el empleo
5 de un conjunto de extracción de escoria posicionado corriente
arriba del punto en que ha de formarse la escoria básica. Estas
disposiciones también pueden ser de utilidad cuando se desea rea-
lizar tratamientos sucesivos de eliminación de fósforo y de azu-
fre (en cualquier orden), en diferentes partes del mismo crisol.
10 La realización de estos tratamientos sucesivos también puede fa-
cilitarse dividiendo la zona de fusión en zonas adicionales o
cámaras, configuradas de tal forma que el metal fundido (pero
ninguna, o solamente, cantidades limitadas de escoria) proceden-
te de una cámara previa pueda conseguir entrada en la próxima,
15 corriente abajo. Por lo tanto, estas técnicas permitirían en la
zona de fusión un procedimiento por el cual la carga a la cámara
de fusión es esencialmente ácida y el caldeo se limita inicial-
mente a la cantidad requerida para la fusión, una parte de la
escoria ácida se separa del hierro fundido, la escoria restante
20 se hace básica y el fósforo se elimina por tratamiento en la sec-
ción de crisol con inyecciones de oxígeno conteniendo cal arras-
trada (con un aumento eventual de la temperatura del baño a un
nivel más apropiado para la eliminación del azufre), la escoria
portadora de fósforo con azufre incidentalmente eliminado, se
25 separa y el hierro se transfiere a una cámara aparte en la co-
rriente descendente de la zona de fusión, conectada con la sole-
ra, y la eliminación de azufre se lleva a cabo mediante soplado
con gases portadores neutros que contienen cal arrastrada. Aun-
que la cal y el oxígeno se han utilizado repetidamente como ejem-
30 plos de agentes de afino en el tema anterior, los entendidos en

402462



la materia reconocerán fácilmente que la invención no se limita a agentes de afino particulares y que puede utilizarse cualquier agente de afino.

5 Cuando el contenido de fósforo es alto, el azufre del hierro fundido se puede eliminar el azufre en el crisol 35 de la forma antes indicada y eliminar el fósforo en un horno de mantenimiento aparte; donde pueden producirse escorias comercialmente asequibles. Esta técnica es particularmente conveniente cuando el hierro fundido contiene un uno por ciento o más y se desea producir un acero conteniendo aproximadamente un 0,01
10 por ciento o menos de fósforo. Esta técnica se explicará con más detalle consultando la figura 5, que muestra un aparato apropiado.

15 En la figura 5 se muestra una zona de fusión y un horno para la producción de acero que son iguales y llevan los mismos números de piezas que se muestran en la figura 2. Sin embargo, en la presente incorporación, la colada de metal fundido 38 (con canaletas de vertido adicionales y conductos en la medida necesaria), está dispuesta de forma que descargue el
20 metal fundido en la admisión 59 de un horno basculante de retención 49, alojado en los cojinetes 56, sobre un soporte apropiado. El interior del horno 49 tiene un revestimiento básico y está cubierto por un techo en forma de cúpula 57. A través del
25 techo 57, dentro del interior del recipiente, se proyectan electrodos 58 para calentar su contenido (aunque pueden utilizarse cualesquiera medios de caldeo). También hay un inyector 75 que se prolonga a través del techo 57 y está adaptado para dirigir un chorro de gas y sólidos arrastrados a la superficie del contenido del recipiente. En la parte superior de la pared lateral
30 del recipiente hay un conducto 76 a través del cual la escoria

402462



y el metal fundido pueden sangrarse. A medida que bascula el
horno, pueden vertirse corrientes de escoria 77 y metal fundi-
do 78, respectivamente (con las canaletas de vertido adiciona-
les y conductos suplementarios necesarios), a un recipiente
5 receptor de escoria (no mostrado) y a la compuerta receptora
43 del horno eléctrico 40. Siempre y cuando el horno se haga
funcionar como horno de hornadas mientras el aparato de fusión
opera continuamente, pueden cargarse dos hornos 49, si así se
desea, alternativamente, por un solo aparato de fusión.

10 Formando la escoria oxidante para su eliminación de
fósforo, mediante inyecciones de cal y/o caliza con un gas por-
tador de oxígeno, se producen reacciones exotérmicas. Por lo
tanto, las necesidades de potencia para el horno 49 son exce-
sivamente bajas.

15 La razón de tener un horno basculante es facilitar la
eliminación rápida de la escoria eliminadora de fósforo. Como
la escoria contiene una gran concentración de fósforo, el coe-
ficiente de reparto es muy sensitivo a las pequeñas variaciones
de temperatura, lo que hace aconsejable eliminar la escoria en
20 cuanto se ha formado y se ha utilizado. Con un uno por ciento o
más de P en el hierro fundido cargado al horno 49, es posible
producir escorias del tipo Thomas de valor comercial, compensan-
do, de esta forma, la mayor parte del gasto del proceso de eli-
minación del fósforo.

25 Como ya se ha indicado, el procedimiento anterior ha-
ce posible reducir el porcentaje de fósforo del hierro fundido
a partir de un valor del uno por ciento a menos del 0,01 por
ciento. Esto es muy difícil de conseguir cuando se intenta lle-
var a cabo, en el mismo horno, todas las fases o etapas para
30 formar y elaborar la escoria oxidante, para eliminar esa escoria,

402462



5 para formar y elaborar la escoria de reducción, para eliminar la
escoria, para ajustar el contenido de carbono y para añadir fe-
roaleaciones para la producción del acero. Cuando se trata de
actuar de la forma indicada en último lugar, se encuentra que se
forma un anillo en el lugar donde la escoria eliminadora de fós-
foro estaba en contacto con el revestimiento refractario del hor-
no. Esto puede ocurrir a menudo sea cual sea la rapidez con que
se retira la escoria y se rablee totalmente el interior del horno.
Este anillo comprende fósforo oxidado que pasará al metal fundido
10 cuando esté en contacto por la escoria reductora subsiguiente.
Cuando, de conformidad con la presente invención, el metal esté
sujeto a la escoria oxidante dentro del horno de mantenimiento
49 y no se trate con escoria reductora hasta que se haya trasla-
dado a otro recipiente, por ejemplo, el horno eléctrico 40, este
15 problema se habrá vencido.

La fase de eliminación de fósforo es muy rápida cuando
se inyectan los polvos de la forma antes descrita. La escoria se
forma casi instantáneamente y actúa en pocos minutos. Se ha de-
mostrado que, durante esta eliminación del fósforo, se puede eli-
20 minar simultáneamente a través de los gases de formación, parte
del azufre en el hierro fundido. Esta eliminación puede llegar a
un 60 por ciento del azufre. De este modo, cuando se actúa de
conformidad con esta realización de la invención, la eliminación
de fósforo no presenta problemas técnicos o económicos, no impor-
25 ta lo elevado que sea el contenido de fósforo del hierro fundido.

VENTAJAS ECONOMICAS

Los entendidos en la materia apreciarán que diferentes
formas de la invención presentan variantes combinaciones de ven-
tajas técnicas y económicas sobre el arte anterior en medida di-
30 versa. Cuando se practican las formas preferidas del proceso,

402462



las ventajas económicas pueden ser asombrosas. A modo de introducción a este tema, consideremos el equilibrio térmico y las necesidades de combustible de la zona de fusión.

5 La base de este tema es una planta del tipo que se muestra en la figura 2, utilizando la zona de fusión de las figuras 3 y 4. El mineral es un mineral de hierro silíceo con un 40% de Fe y un 60% de ganga. La composición de la ganga es $\text{SiO}_2 = 60/80\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10/20\%$ y $\text{CaO} = 10/20\%$ y tiene una temperatura de fusión de $1400 - 1500^\circ\text{C}$. El efluente del horno rotativo es
10 recibido en la zona de fusión a 1100°C y se compone de las cantidades relativas de materiales siguientes por unidad de tiempo: hierro reducido, 800 kilos; material estéril, 1200 kilos; FeO , 257 kilos (que comprende 200 kilos de Fe) y 125 kilos de carbón con un contenido de C activo del 80%.

15 En la unidad de fusión, hay que proporcionar calor con el fin de reducir los 257 kilos de FeO con el carbono disponible en el efluente, fundir 1000 kilos de hierro y -con respecto al material estéril- o bien fundirlo y/o, por lo menos, obtener la viscosidad apropiada en el baño para separarlo con éxito. So-
20 bre la base de la reacción $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$, la reducción requeriría $-64 + 26 = -38 \text{ Kcal./mol.}$, o sea 132.000 Kcal., produciendo 80 m^3 de CO y consumiendo 42 kilos del C disponible en el fluyente.

25 A continuación, se considerarán dos series de necesidades de calor: la basada en fundir mediante quemado de C a gases neutros de combustión ($\text{CO}/\text{CO}_2 = 1$) con una temperatura de llama de 1700°C y calentando el contenido de la zona de fusión a 1500°C ; y la basada en fundir quemando el C a CO con una temperatura de llama de 1800°C y calentando el contenido de la zona
30 de fusión a 1600°C .



402462

En el primer caso, las necesidades de calor para la fusión serían (para el hierro) de 1000 kilos x 0,2 Kcal. x 400°C más (para el material estéril y las cenizas) 1.200 kilos x 0,3 x 400°C = 224.000 kcal. Con pérdidas de calor de 40.000 kcal. por irradiación a las paredes de la zona de fusión, las necesidades de reducción y de fusión son de 132.000 + 224.000 + 40.000 para un total de 400.000 Kcal.

Quemando C a gases neutros de combustión con aire precalentado a 650°C se desprenden 3.300 Kcal. por kilo de C; así $\frac{400.000}{3.300}$ ó 120 kilos de C son necesarios. El precalentamiento del aire de combustión necesario, 120 kilos de C x 7,5 m³ = 900 m³, consume 900 m³ x 0,3 x 650°C = 175.000 Kcal., que pueden proporcionarse quemando 22 kilos más de C a CO₂. Este carbón requiere una cantidad adicional de 22 kilos x 10 m³ = 220 m³ de aire de combustión que, en el proceso de ser calentado a 650°C consume otros 5 kilos de C. De este modo, las necesidades de combustible para la zona de fusión son 120 + 22 + 5 = 147 kilos de C. Sobre la base de carbón con un 80% de C, ó 6000 Kcal./kilo, parece necesario quemar 184 kilos de carbón.

No obstante, los gases desprendidos a 1500°C tienen un calor sensible de 1.250 m³ x 0,3 x 1.500°C = 562.000 Kcal. y un calor potencial de 467.000 Kcal.; para un total de 1.000.000 Kcal. En una producción de recuperación del 60 por ciento, hay una formación de 600.000 Kcal., reduciendo de esta manera las necesidades de carbón en 100 a 84 kilos.

En el segundo caso, las necesidades de calor para la fusión serían (para el hierro) de 1000 kilos x 0,2 Kcal x 500°C más (para el material estéril) 1.200 kilos x 0,3 x 500°C = 280.000 Kcal. Con pérdidas de calor de 41.000 Kcal., por irradiación a las paredes de la zona de fusión, las necesidades de

402462



reducción y de fusión son de 132.000 + 280.000 + 41.000 para un total de 452.000 Kcal.

5 Quemando C a CO con aire precalentado a 650°C, se desprenden 1.300 Kcal. por kilo de C; así $\frac{452.000}{1.300}$, ó sea 347 kilos de C necesarios. El precalentamiento del aire de combustión necesarios 347 kilos de C x 5 m³ = 1735 m³, consume 1735 m³ x 0,3 x 650°C = 338.000 Kcal., que pueden proporcionarse quemando una cantidad adicional de 41 kilos $\left(\frac{338.000}{8.000}\right)$ de C a CO₂. Este carbón requiere una cantidad adicional de 41 kilos x 10 m³ = 410 m³ de aire de combustión que, en el proceso de ser calentado a 10 650°C, consume otros 10 kilos de C. De este modo, las necesidades de combustible para la zona de fusión son de 347 + 41 + 10 = 398 kilos de C. Sobre la base del carbón con un 80 por ciento de C, ó 6000 Kcal./kilo, parece ser necesario quemar 500 kilos de 15 carbón.

No obstante, los 1860 m³ de gases desprendidos a 1600°C, atribuibles al quemado, tienen un calor sensible de 1860 m³ x 500 más un calor potencial de 1860 m³ x 0,347 x 3.120, para un total de 2.942.000 Kcal. El CO atribuible a reducción proporciona un calor sensible de 80 m³ x 500 y un calor potencial de 80 m³ x 0,347 x 3.120 para un total de 127.000 Kcal. El calor recuperable total es de 2.942.000 + 127.000, para un total de 20 3.069.000 Kcal. A una producción de recuperación del 70 por ciento, hay una formación de 2.148.000 Kcal., reduciendo, de 25 esta manera, las necesidades de carbón en 356 a 144 kilos por 1000 kilos de Fe fundido. De esto, puede verse que el equilibrio de calor de la zona de fusión no constituye un obstáculo para el empleo afortunado de este procedimiento. Asimismo, es evidente que, en comparación con los gases desprendidos de los altos 30 hornos, los gases desprendidos de la presente invención tienen

402462



un elevado valor calorífico.

A continuación se representan los gráficos de equilibrios térmicos para las diversas fases del proceso con variantes grados del mineral de hierro que se carga en el horno rotativo:

5 Gráfico 1.- Muestra las necesidades que tiene el horno rotativo de reducción con minerales de contenido de Fe variable, suponiendo una carga que contenga 1.000 kilos de Fe en óxidos de hierro y una metalización del 80 al 95%:

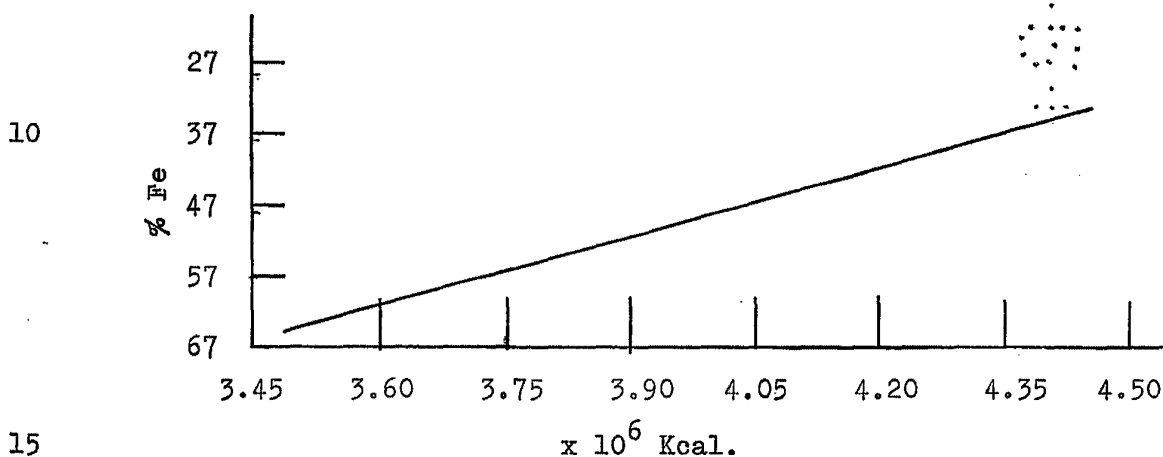


Gráfico 2.- Muestra las necesidades de la zona de fusión, suponiendo una recuperación de 900 a 1.000 kilos de hierro fundido:

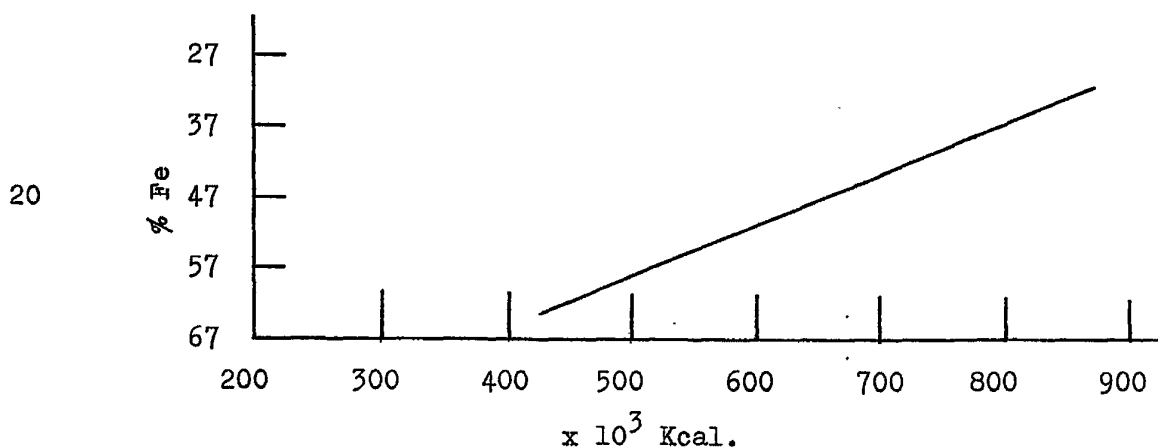
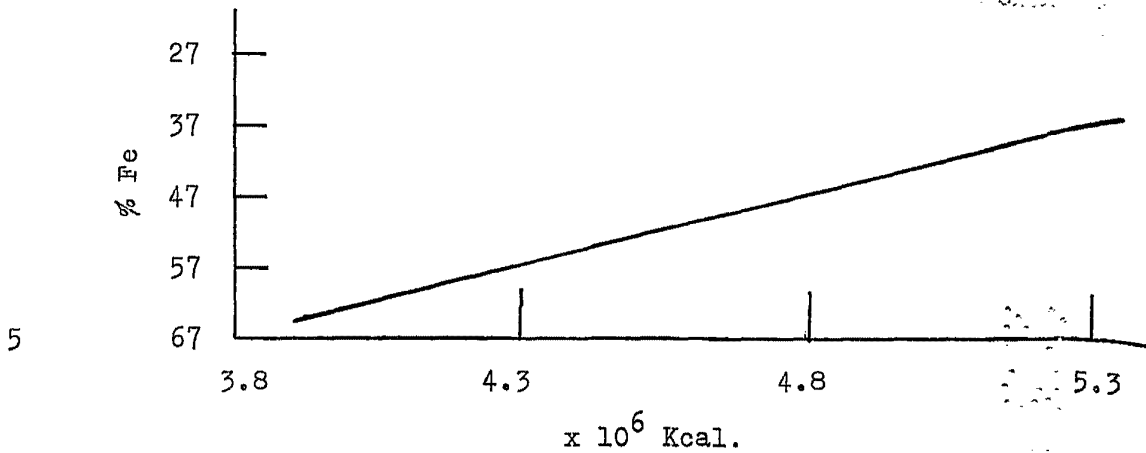


Gráfico 3.- Muestra el consumo total de calor para el horno rotativo y la zona de fusión:

402462



Puede conseguirse una ventaja económica definitiva sobre el alto horno. A base del empleo del mismo mineral de hierro rico, en ambos procedimientos, los costes proyectados por tonelada de Fe fundido son:

Alto Horno

	Mineral - (con la preparación necesaria para operaciones de alto horno)	\$ 20
15	Coque -	\$ 15
	Coste de explotación -	\$ 7
	Amortización -	<u>\$ 10</u>
	Total de Fe fundido en el alto horno	<u>\$ 52</u>

Invención

20	Mineral - (con la escasa preparación necesaria para el horno rotativo)	\$ 17
	Carbón incoquizable -	\$ 10
	Coste de explotación -	\$ 7
	Amortización -	<u>\$ 4</u>
25	Total de Fe fundido en la zona de fusión	<u>\$ 38</u>

Se contempla una economía de coste de aproximadamente un 27 por ciento.

La economía del proceso es, también, atrayente cuando

402462



se compara con un procedimiento eléctrico para la fabricación de acero en el que la carga ferrosa descargada en el horno se prepara mediante la reducción de un mineral de alto grado en un horno rotativo y la separación en frío del efluente, tal y como se practica en el procedimiento SL/RN. Este proceso implica los costes siguientes para artículos dentro de los límites de batería de la planta.

En primer lugar, hay una inversión de capital sustancial y costes de explotación implicados en el equipo instalado en el tiro descendente del horno rotativo, incluidos la unidad de enfriamiento para enfriar el efluente procedente del horno rotativo y los medios para separar el combustible sin quemar, las cenizas, el material estéril y la cal para eliminación del azufre de la esponja de hierro resultante. Para una planta con una capacidad de producción anual de unas 500.000 toneladas métricas de esponja de hierro, se calcula que el equipo anteriormente mencionado de enfriamiento y separación añadiría aproximadamente cuatro dólares al coste de cada tonelada de producto de esponja de hierro. El empleo de esta esponja de hierro en sustitución del acero de chatarra en un horno de arco eléctrico hace necesario elevar la temperatura de la esponja en el horno a partir de la temperatura ambiente a, aproximadamente, 1650°C, de modo que en los hornos eléctricos modernos de alta capacidad, del orden de 450 kilovatios/hora más 4,5 ó 5 kilogramos de electrodos de grafito se consumen por tonelada de esponja fundida. Asimismo, el revestimiento refractario del horno se desgasta, lo que tiene como resultado gastos de mano de obra y de materiales para atender a las reparaciones necesarias. De este modo, el coste de fundir la esponja de hierro en el horno eléctrico se calcula es de, aproximadamente, doce dólares por tonelada de

402462



esponja.

Por otra parte, suponiendo que, esencialmente, todo el calor sensible y el calor potencial (procedentes de cualquier carbón sin quemar en ellos) del efluente del horno rotativo se conserva, las operaciones de fusión y de separación de la presente invención, incluida la amortización, se calculan tienen un coste de unos cuatro dólares por tonelada de hierro líquido producido. A base del empleo de las mismas materias primas de alta calidad en ambos procedimientos, las economías son de alrededor 12 dólares por tonelada.

Sin embargo, pueden preconizarse economías incluso mayores cuando se emplean minerales y carbones de grado más inferior. De este modo, aunque el procedimiento de la invención se aplica fácilmente a los mejores minerales y carbones, es, también, bueno con las cargas de hornos rotativos que comprenden menos del 55 por ciento, o menos del 50 por ciento y hasta un 30 por ciento, o incluso hasta un 20 por ciento de hierro, y aproximadamente del 5 al 65 por ciento en peso de ganga, y que comprenden una contaminación total de azufre y/o de fósforo, a base del peso del hierro en la carga, de: (a) más de aproximadamente un 0,1 por ciento o más de aproximadamente un 0,3 por ciento y hasta aproximadamente un 1,7 por ciento de azufre; o (b) más de aproximadamente un 0,1 por ciento o más de aproximadamente un 0,2 por ciento y hasta aproximadamente un 3 por ciento de fósforo; o (c) fósforo y azufre con, por lo menos, estando uno de ellos en la correspondiente gama indicada. Debe entenderse que los valores superiores de las mencionadas gamas de impurezas no representan límites técnicos absolutos, sino que, más bien, indican niveles de impurezas por encima de los cuales las ventajas económicas de la invención se ven disminuidas por las

402462



medidas adicionales requeridas para eliminar las impurezas. La capacidad de disponer provechosamente de la escoria producida influirá en la economía de utilizar minerales más pobres.

5 Debe tenerse en cuenta, también, que la invención presenta una ventaja muy definida sobre los procedimientos de fusión de minerales, en el sentido de que puede operar a temperaturas similares a, o en algunos casos, inferiores a las utilizadas corrientemente en la producción de arrabio. Otra ventaja importante del proceso es que puede producir, económicamente, 10 hierro licuado que tiene menos carbono y bióxido de silicio que el arrabio procedente del alto horno. De este modo, la producción de hierro puede ser mayor y los gastos de eliminar estas impurezas durante la conversión del hierro en acero, reducirse consiguientemente.

15 La economía del proceso tiene que desarrollarse, en cada caso, sobre una base individual, teniendo en cuenta las materias primas a utilizar. Aunque el empleo de minerales de grado más inferior reduce la producción y la productividad, aumentando así, el costo de producción por tonelada de hierro 20 fundido, este aumento puede compensarse, parcial o totalmente, por el coste más bajo del mineral y el mayor valor de la escoria producida. Esta es la explicación básica de la mayor flexibilidad de este procedimiento.

EJEMPLO 1

25 En un horno rotativo del tipo indicado en los dibujos, se carga, a base de 2,4 toneladas métricas de mineral de hierro silíceo por tonelada de hierro producido con un análisis de 42% de hierro y 58% de ganga, una tonelada de carbón incoquizable con un contenido de carbono del 79,6 por ciento y 90 kilos de 30 piedra caliza ($\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,16$). El horno se hace funcionar de

402462



manera que reduzca el hierro principalmente a 900° - 1000°C. A una temperatura en la salida de 1100°C, se transfiere el efluente resultante a una zona de fusión, como se ha indicado, en el que todo el efluente se calienta a 1650°C durante unos 120 minutos, con lo que el hierro contenido en el efluente se funde por primera vez durante el procedimiento. La escoria resultante se separa fácilmente del hierro y contiene una parte del azufre y/o fósforo presentes en el efluente del horno rotativo. El hierro y la escoria se retiran, por separado, de la zona de fusión. Se transfieren 1080 kilos del hierro fundido resultante desde la zona de fusión a un horno eléctrico, junto con 60 kilos de cal metalúrgica, 40 kilos de cal en grano, 22 kilos de cascarilla de óxido de hierro de laminación, 5 kilos de coque y 4 kilos de ferroaleaciones. Con aproximadamente 150 Kw/hora aplicados a través de electrodos, con un consumo de 1,5 kilos de electrodos, 1,8 m³ de oxígeno y 1 m³ de nitrógeno como portador para la inyección de los ingredientes de afino, el hierro fundido se convierte en acero de buena calidad.

EJEMPLO 2

Se utiliza un mineral de hierro silíceo de aproximadamente un 40 por ciento de hierro y un 60 por ciento de ganga. La ganga en sí está compuesta de un 60 a un 80 por ciento de SiO₂, un 10 a un 20 por ciento de Al₂O₃ y de un 10 a un 20 por ciento de CaO, comprende 1 por ciento de S y un 1,6 por ciento de P y tiene una temperatura de fusión de, aproximadamente 1450°C. El mineral se tritura en trozos pequeños del orden, de tamaño, de aproximadamente 0,3 a 0,7 pulgadas, en su máxima dimensión. Un carbón incoquizable, conteniendo un 80 por ciento de carbono, se tritura en partículas del orden, en tamaño, de aproximadamente 3/32° a 3/64° de pulgada en su máxima dimensión. El mineral y el

402462



carbón se mezclan previamente en una mezcladora rotativa, en una relación o proporción de 2.000 kilogramos de mineral con 625 kilogramos de carbón. Esta mezcla se reduce en un horno rotativo y se descarga con una temperatura de salida de 1100°C. El efluente resultante del horno rotativo se compone de 800 kilos de hierro reducido, 200 kilos de hierro en 257 kilos de FeO, 1200 kilos de ganga y cenizas, 125 kilos de carbón. Este efluente se pasa continuamente a una zona de fusión, tal y como se representa en las figuras 3 y 4, en el que la temperatura de la masa se eleva a unos 1600°C, por la combustión de carbón en CO.

Los quemadores ciclónicos son alimentados con aire precalentado a 650°C y 6000 Kcal./kilo de carbón en una cantidad de 500 kilos. El quemado o la combustión del carbón con el aire precalentado produce una temperatura de llama de unos 1900°C. Del baño se elimina de azufre en la zona de fusión a un contenido de azufre de 0,06 por ciento en el hierro fundido mediante la inyección de 40 kilos de cal arrastrada en 1,3 kilos de N₂ descargados a una velocidad de 60/80 Kgs/minuto, contra la superficie de la capa de escoria. El hierro fundido sin azufre se separa de la escoria resultante y se desfosfora en un horno de mantenimiento aparte, como se muestra en la figura 5, inyectando 60 kgs. de cal y 25 kgs. de Fe₂ O₃ arrastrados en 12 kgs. de oxígeno a una velocidad de 70 Kgs/minuto para obtener un contenido final de P de 0,01 por ciento. La escoria Thomas resultante se separa en tanto que el hierro se transfiere directamente en estado fundido a un horno de arco eléctrico situado directamente y se convierte en acero de la forma indicada en el ejemplo 1.

Desde luego, la invención no tiene el propósito de

402462



limitarse a los anteriores ejemplos, los cuales se dan a fines
ilustrativos, solamente, Es evidente que pueden realizarse cam-
bios sin apartarse del espíritu de la invención. De este modo,
pueden conseguirse algunas de las ventajas de la invención uti-
5 lizando un horno de solera o cualesquiera otros hornos para la
fabricación de acero, en lugar del horno eléctrico. Aunque las
ventajas económicas de la invención son bien evidentes, cuando
se trabaja con mineral de hierro y carbón de grado bajo, se com-
prenderá que la invención tiene su utilidad con cualquier mine-
10 ral de hierro y con cualquier agente reductor carbonosc. Si bien
el proceso en el horno rotativo por gases y la escoria elimina
una parte de las impurezas de azufre y de fósforo, es evidente
que la construcción de la zona de fusión y la clase o naturaleza
de este procedimiento hacen factible eliminar el fósforo y/o el
15 azufre durante la fase de fusión mediante la inyección de pol-
vos de afino en el hierro fundido y/o por otros medios. También
será evidente que las condiciones reinantes en el horno rotativo
y zona de fusión pueden llevarse de manera que haya cierta re-
ducción adicional del efluente del horno rotativo en la cámara
20 de fusión. Esta técnica, desde luego, implicará la carga de com-
bustible suficiente, incluido el combustible carbonoso, en el
horno rotativo, para esta finalidad. Y deberá entenderse que es
una ventaja de la presente invención que cuando el efluente del
horno rotativo contiene algo de carbón sin quemar, que el valor
25 de caldeo de este carbón pueda emplearse ventajosamente para
reducir y generar calor para la fusión mediante la inyección de
aire o de oxígeno en el efluente para quemar el carbón residual.
El hierro fundido no necesita cargarse directamente en el horno
eléctrico o cualquier otro para la fabricación de acero, sino que
30 puede almacenarse, provisionalmente, si fuera necesario, en forma

402462



fundida en hornos de mantenimiento a temperaturas lo suficiente-
mente elevadas, por ejemplo, de 1600°C, para mantener el hierro
en forma fundida. Hasta ahora, cuando se han utilizado hornos
rotativos de reducción para impartir o comunicar una temperatu-
5 ra final de unos 1300°C al efluente del horno, la composición
de la carga al horno rotativo ha sido considerada como relati-
vamente crítica con el fin de obtener una escoria de filamentos
en la salida del horno. La invención proporciona la ventaja de
reducir de forma significativa la criticalidad de la carga del
10 horno rotativo. Por consiguiente, es evidente que la presente
invención es de caracter amplio y que no está limitada, excepto
en la medida necesaria, por el alcance de las reivindicaciones
que a continuación se especifican:

R E I V I N D I C A C I O N E S

15 1ª.- Mejoras en el objeto que constituye la Patente princi-
pal nº 380.451 "un proceso de separación en caliente de la gan-
ga del mineral de hierro reducido en los hornos rotativos de
reducción", caracterizadas porque la masa fluyente del horno
rotatorio de reducción, compuesta de hierro reducido, algunos
20 óxidos de hierro, ganga, cenizas y carbón remanente o inquemado,
es vertida a la temperatura de salida, entre 1.100 y 1.200°C
aproximadamente, en la cámara de fusión, en la cual forma cono
o escombrera, que se ataca en los ángulos convenientes, por los
flujos de calor de los quemadores de la propia cámara de fusión
25 citada, al objeto de producir la fusión del hierro reducido y
la fusión y/o viscosidad necesaria del estéril, que garantice
su evacuación al depósito situado en posición inferior y de que
en el mismo se pueda formar un baño de hierro líquido y escoria.

30 2ª.- Mejoras en el objeto que constituye la Patente princi-
pal nº 380.451 "un proceso de separación en caliente de la gan-

ME

402462



ga del mineral de hierro reducido en los hornos rotativos de
reducción", según apartado anterior, caracterizadas porque los
gases de combustión de los quemadores de la cámara de fusión,
son evacuados recorriendo el recipiente o depósito situado en
5 posición inferior, calentándolo a semejanza de un horno de so-
lera y de cuyo depósito es evacuada la escoria formada, a otro
depósito, en tanto que el hierro fundido obtenido se dirige, si
su contenido en fósforo es adecuado, a un horno de afinó y pro-
ducción de acero.

10 3ª.- Mejoras en el objeto que constituye la Patente prin-
cipal nº 380.451 "un proceso de separación en caliente de la
ganga del mineral de hierro reducido en los hornos rotativos de
reducción", según apartados anteriores, caracterizadas porque
los gases producidos en la cámara de fusión y en el depósito
15 que recibe la escoria, y en el cual se obtienen escorias comer-
ciales así como se quema el carbón flotante para recuperar su
potencial calorífico, son evacuados a unas estufas para precal-
deo del viento comburente necesario a los quemadores de la pro-
pia cámara de fusión, con la particularidad de que el potencial
20 calorífico remanente puede ser recuperado.

4ª.- Mejoras en el objeto que constituye la Patente prin-
cipal nº 380.451 "un proceso de separación de caliente de la
ganga del mineral de hierro reducido en los hornos rotativos de
reducción", según apartados anteriores, caracterizadas porque
25 en una posible alternativa se puede prescindir del depósito o
recipiente donde se evacua la escoria, si la producción de la
misma es baja, quemando el carbón flotante remanente en la es-
coria formada en el recipiente o depósito en que se forma el
baño de hierro líquido y escoria, evacuándose esta escoria al
30 exterior desde este recipiente o depósito; los gases de combus-

ME

402462



ción producidos en este depósito o recipiente, en unión de los de la cámara de fusión, son evacuados por conductos a instalar en esta cámara de fusión, y no señalados en el dibujo que se acompaña.

5 La presente solicitud de registro de Segundo Certificado de Adición, debe recaer sobre:

10 5ª.- Mejoras en el objeto que constituye la Patente principal nº 380.451 "UN PROCESO DE SEPARACIÓN EN CALIENTE DE LA GANGA DEL MINERAL DE HIERRO REDUCIDO EN LOS HORNOS ROTATIVOS DE REDUCION".

Todo ello según queda sustancialmente descrito en la presente memoria y reivindicaciones y representado por los adjuntos dibujos para los fines especificados.

Madrid, 6 de Mayo de 1.972

El Agente Oficial

FERNANDO ALVAREZ

ME

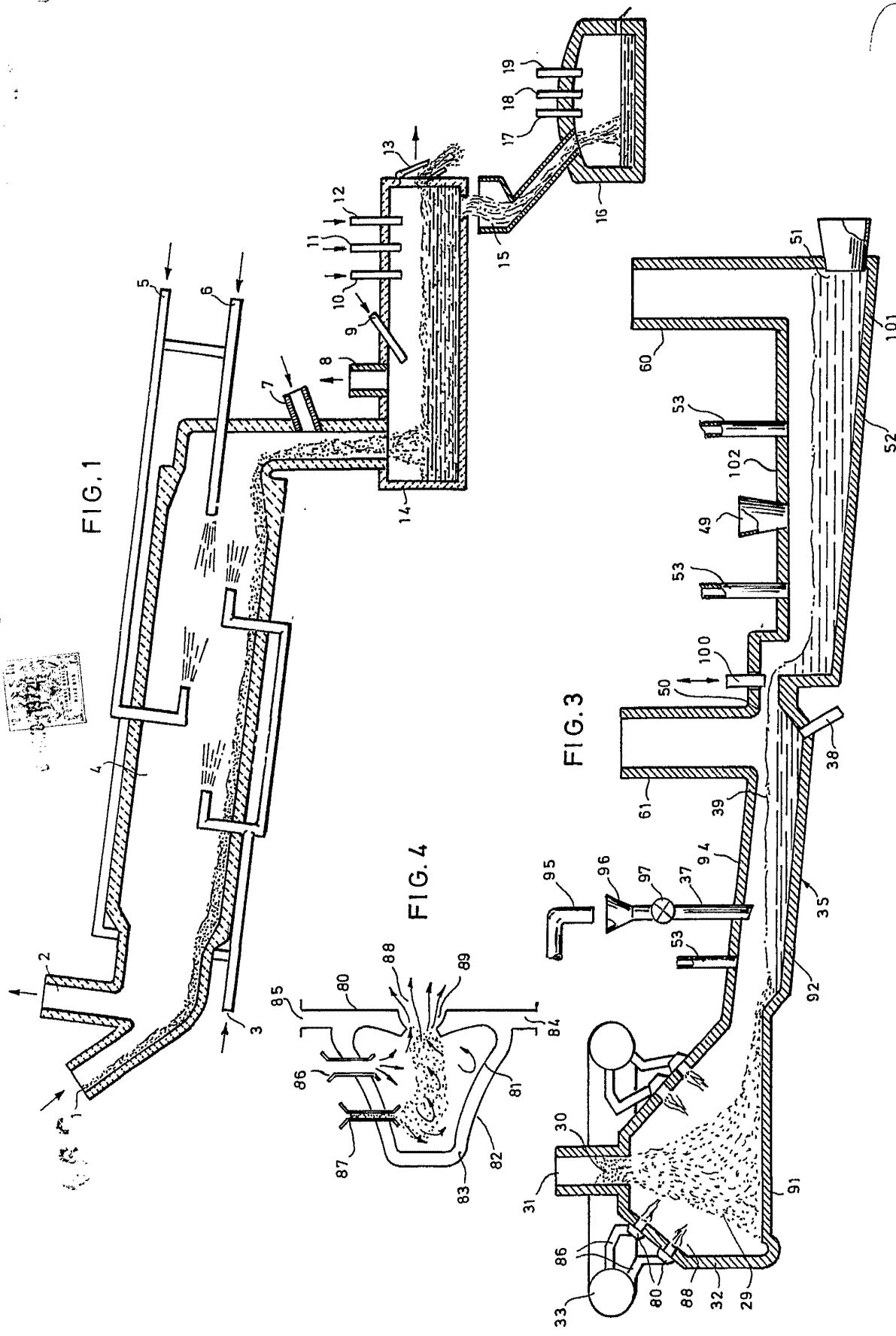
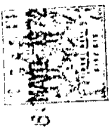


FIG. 1

FIG. 3

FIG. 4

MADRID 5 MAYO 1972
El Agente Oficial
FERRAS DOP. S. VARELA

ESCALA: VARIABLE

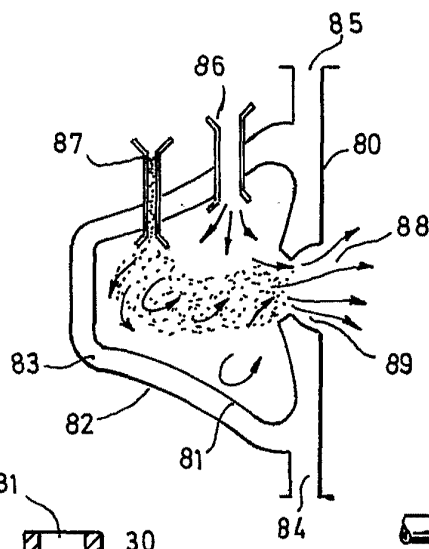
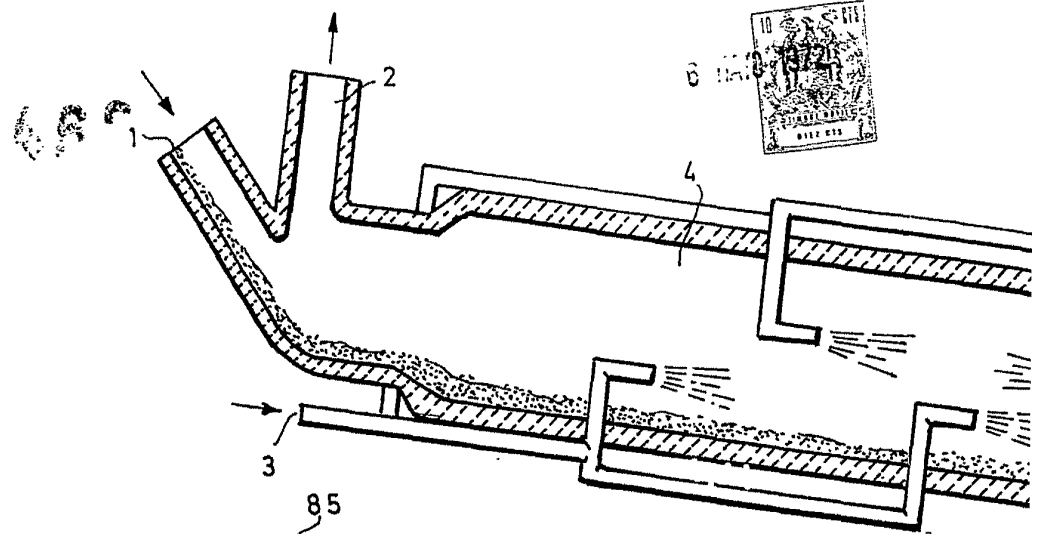


FIG. 4

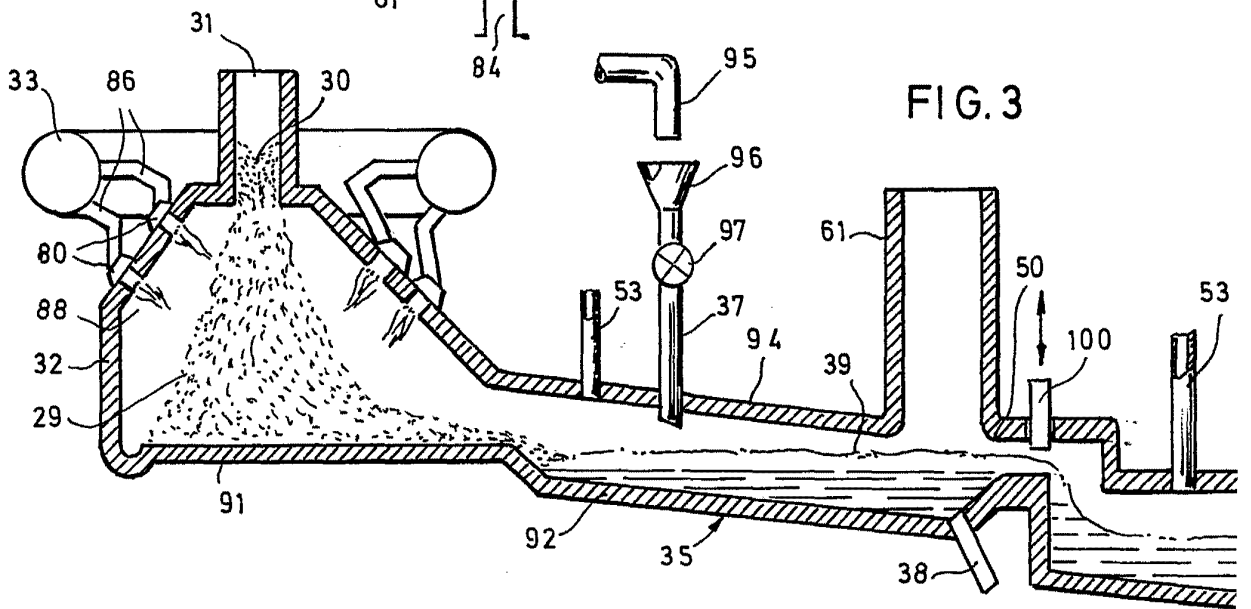
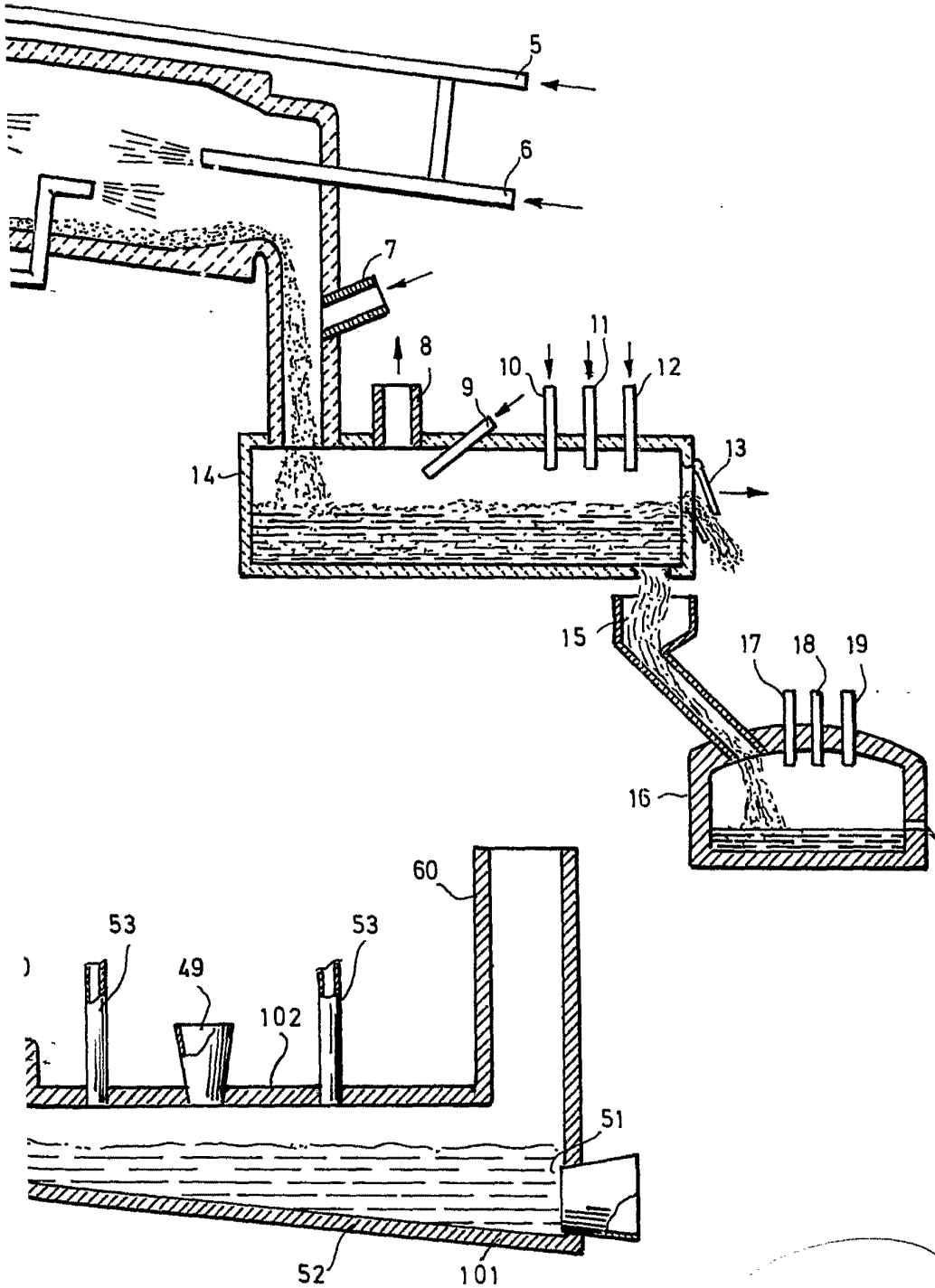


FIG. 3



FIG. 1



MADRID 6 MAYO 1972
El Agente Oficial
FERNANDO ALVAREZ

5 MAYO 1972

6 MAYO 1972

40886

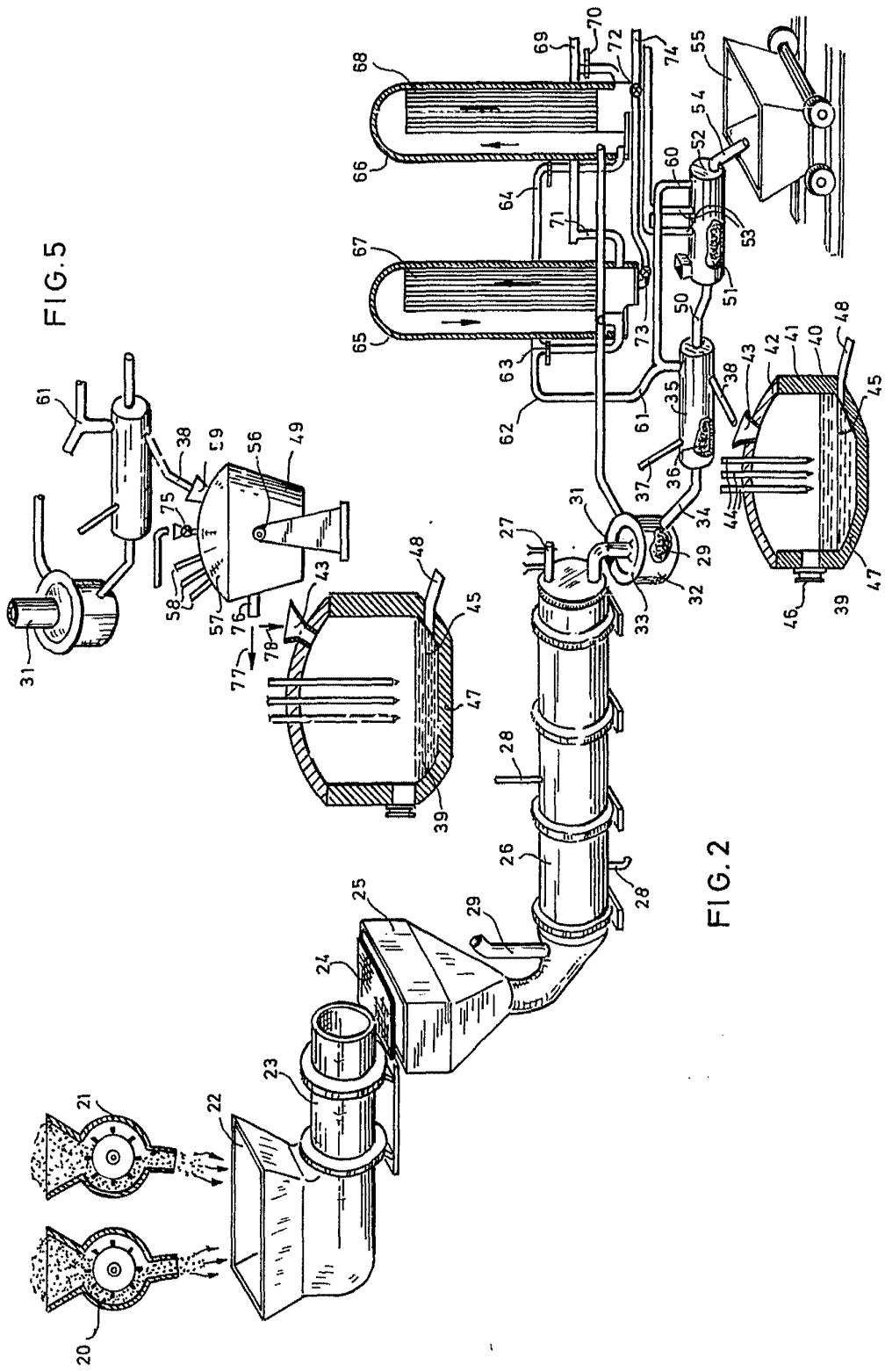


FIG. 5

FIG. 2

MADRID 6 MAYO 1972
El Agente Oficial
ESPANANDO ALVAREZ
I. A.

ESCALA: VARIABLE

40210*

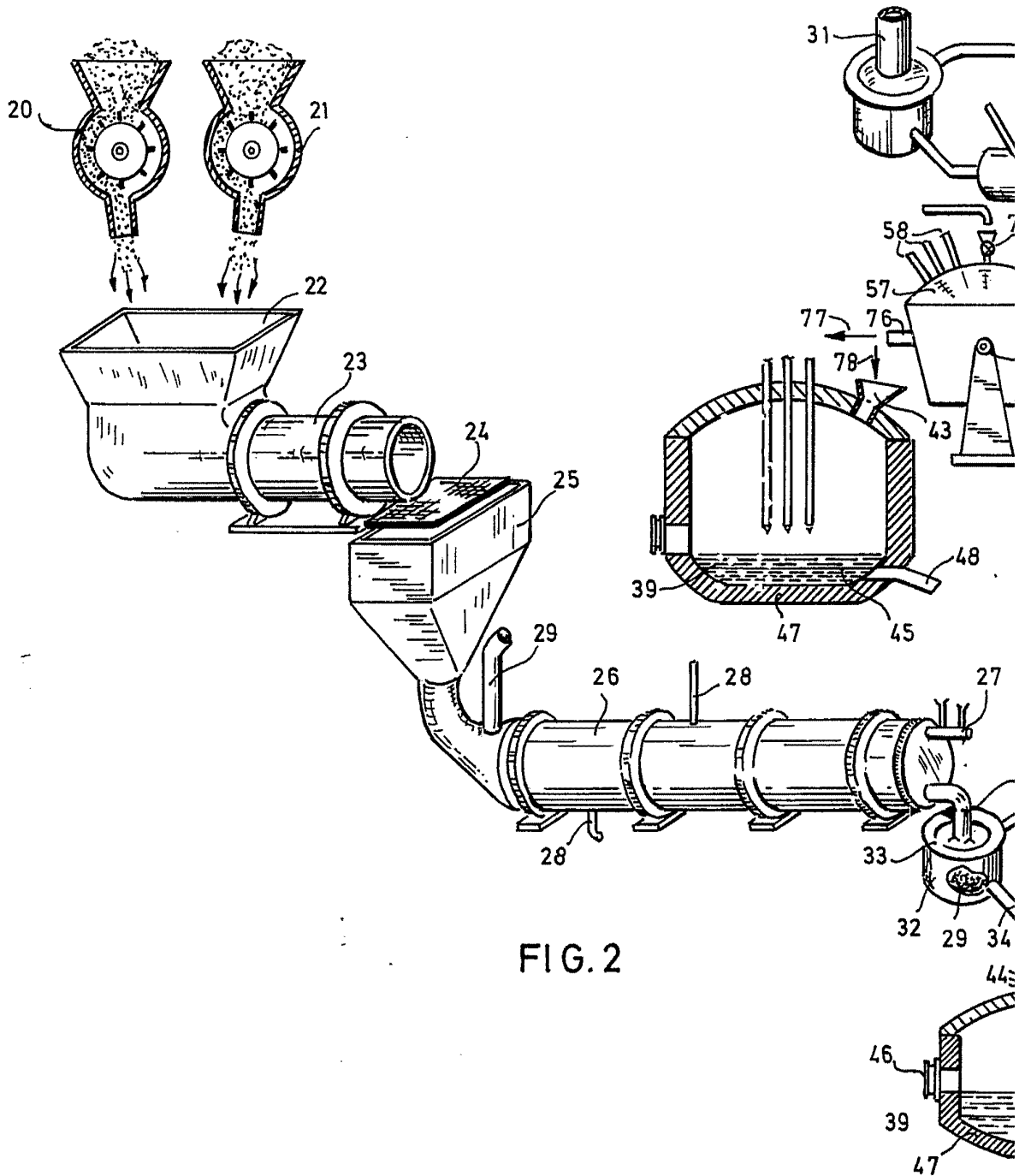
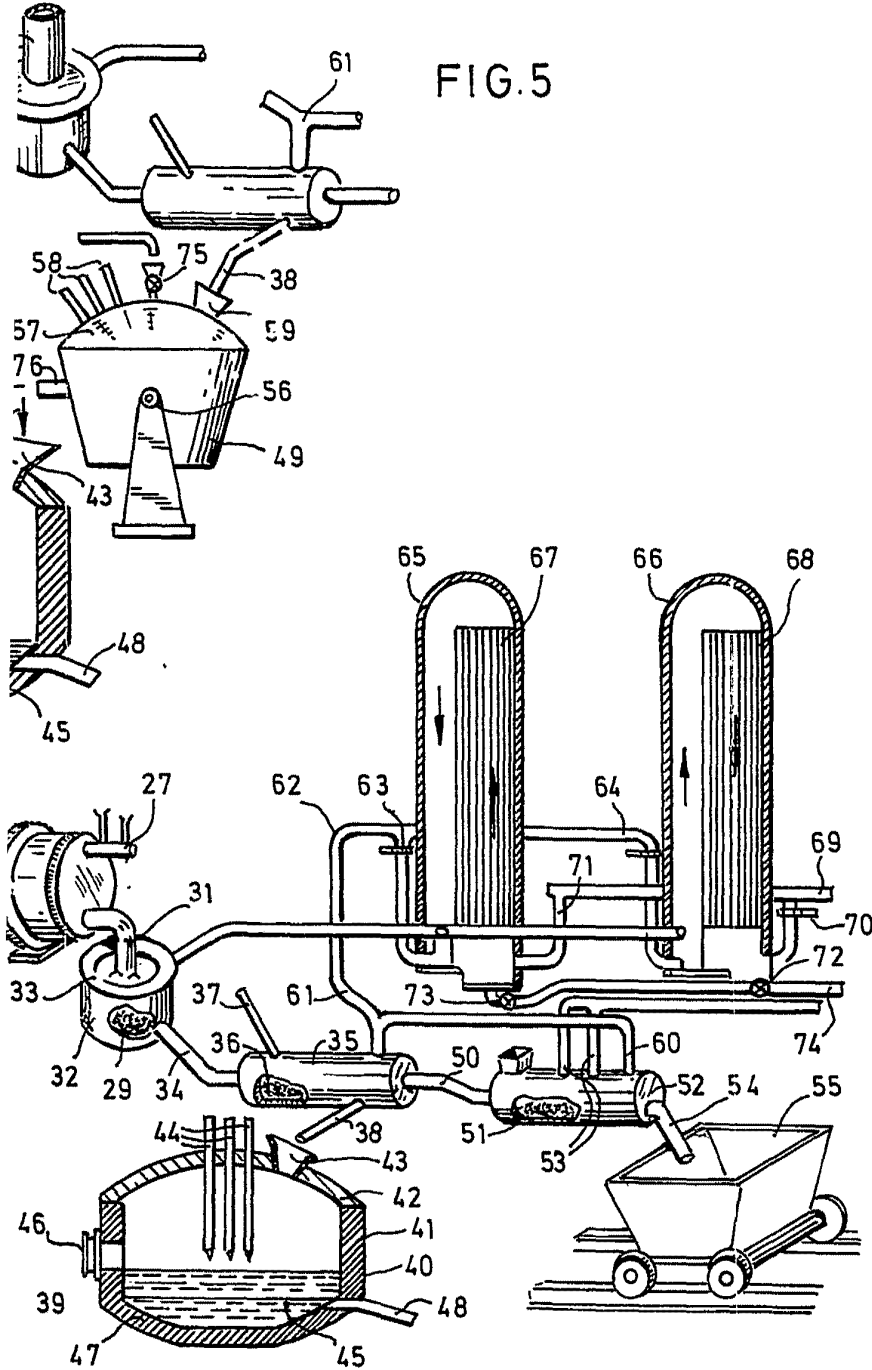


FIG. 2



FIG.5



MADRID 6 MAYO 1972
El Agente Oficial
FERNANDO ALVAREZ

FA