



1974

Int. Cl.<sup>2</sup>: C23F

MEMORIA DESCRIPTIVA

QUE SE ACOMPAÑA A LA SOLICITUD DE REGISTRO DE  
PATENTE DE INTRODUCCION

Por 10 años en España y Provincias de Ultramar

425378

a favor de:

MIDREX CORPORATION, de nacionalidad norteameri-  
cana, domiciliada en 900, North Westwood Avenue,  
Toledo, Ohio 43607, USA.

Por:

"UN METODO DE PASIVACION DE NODULOS METALIZADOS"

Inventores: DONALD BEGGS, de nacionalidad nortea-  
mericana, domiciliado en 4235, Talwood  
Lane, Toledo, Ohio 43606, USA, y  
WILLIAM ARTHUR AHRENDT, de nacionalidad  
norteamericana, domiciliado en 7227,  
Kenilworth Drive, Lambertville, Michi-  
gan 48144, USA.

--oOo--



### Antecedentes del invento

En los años recientes se ha desarrollado mucha actividad en la preparación de partículas, nódulos, aglomerados, y elementos de hierro parecidos, procedentes de la reducción directa de minerales de hierro los cuales se mencionarán en lo que sigue, bajo la denominación colectiva de nódulos metalizados.

Utilizando estos nódulos metalizados es posible fabricar acero introduciendo dichos nódulos directamente en un horno de arco eléctrico sin que sea necesario invertir el capital elevado que se necesita para grandes fábricas de acero.

Uno de los problemas asociados con la utilización de nódulos metálicos es su tendencia inherente a oxidarse nuevamente al ser expuestos a las condiciones ambientales. Esta reoxidación plantea problemas relacionados con el transporte de estos nódulos, ya sea por gabarras, ferrocarril, camiones, etc. Se han realizado numerosos intentos para suprimir o reducir la reoxidación de los nódulos metalizados mediante la utilización de revestimientos orgánicos e inorgánicos y disminuyendo la superficie de la zona expuesta. La mayor parte de estos intentos han constituido fracasos relativos, ya que fallan en pasivar sustancialmente las partículas, y/o porque el proceso resultante es demasiado costoso. Además, la mayor parte de los investigadores han trabajado con pequeñas cantidades de materiales y/o partículas de tamaño reducido a veces parecidos al polvo. Uno de los métodos más interesantes para pasivar las partículas activas de los minerales de hierro reducido ha sido descrito en la Patente de los Estados Unidos nº 3.615.340 a nombre de B.B. Fuqua y Socios. Esta patente describe la pasivación de metales en forma de partículas en una capa fluidizada a temperaturas variables entre 32,2º C y



343° C aproximadamente (90° F a 650° F) en un gas medianamente oxidante tal como vapor u oxígeno diluido con vapor, o con gases inertes mezclados con gases oxidantes tales como vapor u oxígeno, o ambos fluidos. La Patente a nombre de Fuqua y Socios indica que el gas medianamente oxidante debe contener no más de 12% de oxígeno libre. Desafortunadamente, este procedimiento se limita a las partículas que pueden ser tratadas en una capa fluidizada y no se ha podido conseguir un método satisfactorio para pasivar grandes cantidades de materiales a granel, en particular nódulos dotados de un volumen individual superior a 0,327 cm<sup>3</sup> (0,02 inch. cúbicos) cuya masa puede incluir necesariamente un pequeño porcentaje de finos asociados con dichos nódulos.

Por tanto, un objeto principal del invento consiste en proporcionar un método para pasivar nódulos metalizados y finos asociados con éstos, a granel, teniendo cada nódulo un volumen mínimo de aproximadamente 0,327 cm<sup>3</sup>.

Más particularmente, un objeto del invento consiste en proporcionar un método para cambiar el caracter de los nódulos metalizados en un grado tal que estos puedan ser transportados, en vagones de ferrocarril, bodegas de barcos o gabarras, etc., sin que se produzca sustancialmente oxidación alguna.

De manera todavía más particular, un objeto del invento consiste en proporcionar un método económico para pasivar nódulos metalizados en un corto periodo de tiempo.

Otro objeto del invento consiste en pasivar grandes cantidades de nódulos metalizados en las condiciones ambientes sin tener que recurrir a atmósferas artificiales.

Otro objeto del invento consiste en pasivar nódulos metalizados a temperaturas relativamente bajas.

Resumen del invento



El invento prevé la pasivación de masas a granel de nódulos metalizados de modo que se evite sustancialmente su oxidación mientras se transportan, almacenan, manipulan o distribuyen. El término "masa a granel" que se utiliza en la Memoria y en las Reivindicaciones adjuntas sirve para designar una cantidad suficiente de nódulos orientados con una disposición geométrica tal que conserven el calor generado durante la pasivación. Se ha comprobado que la conductividad térmica de una masa a granel de nódulos metalizados era aproximadamente de  $4 \times 0,1785 \text{ kcal./cm. (hora.cm}^2.\text{° C)}$  ( $4 \text{ Btu/pie cuadrado/hora/° F/pulgada}$ ). En comparación, la conductibilidad térmica de un bloque aislante es de  $1 \times 0,1785 \text{ kcal./cm. (hora.cm}^2.\text{° C)}$  ( $1 \text{ Btu/pie cuadrado/hora/° F/pulgada}$ ) y para ladrillo refractario es de  $9 \times 0,1785 \text{ kcal./cm. (Hora.cm}^2.\text{° C)}$  ( $9 \text{ Btu/pie cuadrado/hora/° F/pulgada}$ ). Por tanto, los nódulos actúan como autoaislante ya que tienden a conservar el calor de la reacción. El invento incorpora esta observación como elemento de un nuevo proceso de pasivación.

Los nódulos metalizados recientemente reducidos pueden ser tratados en una tolva, un silo, un montón o de cualquier manera parecida. Preferentemente, los nódulos se tratan en un recipiente, tal como una tolva, en el cual la circulación de un gas que contiene oxígeno puede ser distribuida y controlada uniformemente. Los nódulos recientemente reducidos pueden presentar una temperatura tal que no sea necesario someterlos a ningún tratamiento suplementario antes de su introducción en la tolva.

Se ha comprobado que la tolva debe estar completamente cerrada y estar dotada de una base maciza para impedir que el aire externo fluya hacia arriba de manera no controlada y es preciso que esté provista de un techo para proteger los nódulos contra las precipitaciones. Se utiliza un dispositivo controlado para



suministrar una corriente de gas que contiene oxígeno, de manera uniforme a través de toda la masa a granel de los nódulos metalizados. Se hace circular periódicamente el gas que contiene oxígeno hacia arriba, a través de los nódulos, y se comprueba la temperatura de la capa para asegurarse de que los nódulos no se recalientan. Entre los periodos de circulación del gas, se deja que los nódulos permanezcan quietos y en este momento los nódulos metalizados reaccionaran con el oxígeno contenido en el gas de circulación, lo cual, eventualmente, después de periodos de descanso y de circulación del gas, da lugar a la pasivación.

Es posible realizar un enfriamiento rápido para reducir el tiempo durante el cual las tolvas están llenas de nódulos. Después de pasivar los nódulos, es posible hacer pasar continuamente un gas de refrigeración a través de la capa para enfriar los nódulos.

#### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en alzado y en sección transversal parcialmente esquemática de una tolva en la cual puede ser llevado a la práctica el presente invento;

La figura 2 es un gráfico que representa la curva de temperatura de una operación de pasivación realizada con el equipo representado en la figura 1; y

La figura 3 es un gráfico que representa el consumo horario medio de oxígeno durante una operación de pasivación realizada con el equipo del tipo representado en la figura 1.

#### Descripción de los modos de realización preferidos

Se ha comprobado que es posible pasivar cantidades importantes de nódulos metalizados que tienen cada uno un volumen de por lo menos  $0,327 \text{ cm}^3$ , en presencia de un gas que contiene oxígeno, si se reúnen las condiciones adecuadas. Se había compro-



bado inicialmente que, situando los nódulos en un recipiente, la temperatura de éstos aumentaba lentamente pero alcanzaba sin embargo un valor máximo en lugar de seguir aumentando continuamente. Después de realizar investigaciones, se comprobó que estos nódulos habían conseguido un cierto grado de pasivación. Gracias a esta pasivación, los nódulos metalizados eran pasivos y por tanto podían ser a continuación manipulados, almacenados, transportados o desplazados sin que se produzca ninguna oxidación suplementaria importante. Después de una investigación más completa, se verificó que la pasivación podía ser realizada de manera ventajosa haciendo pasar el gas conteniendo oxígeno a través de los nódulos de manera controlada.

Durante las investigaciones relacionadas con el invento, se comprobó que la cantidad de oxígeno contenida en el gas no tiene mucha importancia sobre el grado de relatividad. De hecho, se comprobó que un gas conteniendo solamente 2% de oxígeno podía ser utilizado para pasivar los nódulos metalizados. Evidentemente, el gas que contiene oxígeno más práctico es el aire, y el método de pasivación que se describe en esta Memoria está en gran parte relacionado con la utilización de aire; sin embargo se observará que también es posible utilizar gases conteniendo varios porcentajes de oxígeno para llevar a la práctica el proceso de pasivación del invento.

Para estudiar la naturaleza de la pasivación, se trató térmicamente en un gas húmedo medianamente oxidante, durante dos horas, a 204° C (400° F), un primer grupo de nódulos recién metalizados de un diámetro medio de 9,52 mm. (3/8 pulgadas), y se trató igualmente en las mismas condiciones un segundo grupo, durante dos horas, a 316° C (600° F). Los nódulos tratados a 204° C (400° F) presentaban un color paja claro y habían perdido aproxi-



madamente 1,0% de su metalización. Los nódulos tratados a 316° C (600° F) presentaban un color azul oscuro y habian perdido aproximadamente 4% de su metalización. En ambos tratamientos, el caudal de oxígeno absorbido a partir del aire disminuyó en un factor 10 en comparación con nódulos frescos. En ambos casos se consiguió un cierto grado de pasivación, pero la pérdida de metalización a estas temperaturas era comercialmente inaceptable. Por tanto se realizaron pruebas a temperaturas más bajas para determinar si podia conseguirse la pasivación con un nivel de pérdida de metalización aceptable.

Mediante la realización de varias pruebas de grado de oxidación, se descubrió que exponiendo los nódulos al aire a una temperatura de 93° C (200° F) durante uno o dos dias, se obtenía una pasivación importante sin ninguna decoloración ni pérdida notable de metalización. Esta exposición redujo la oxidación en un factor de 80 en comparación con los nódulos frescos. Esta mejora contrasta con el factor de 10 obtenido en las pruebas descritas más arriba.

Durante la exposición a la temperatura de 93° C (200° F) se comprobó que el consumo de oxígeno procedente del aire por los nódulos iba declinando, acercándose a un valor nulo después de dos dias. El mecanismo exacto no es conocido pero se cree que se forma progresivamente una capa incipiente de óxido de hierro en los nódulos metalizados y que la capa de óxido retarda la oxidación ulterior de una manera muy parecida a la manera con la cual el óxido de azul de bronce de cañón retarda la oxidación ulterior del acero. Se ha comprobado que no se produce ninguna pasivación cuando los nódulos metalizados están sometidos a una atmósfera de nitrógeno a la temperatura de 93° C (200° F) durante dos dias. Este resultado está de acuerdo con la creencia de que el mecanis-



mo de pasivación depende la formación de una capa incipiente de óxido de hierro, en lugar de la producción de un cambio físico.

Más particularmente, los nódulos metalizados utilizados en la prueba a 93° C (200° F) mencionada más arriba estuvieron expuestos al aire a la temperatura de 93° C (200° F) en un horno de secado convencional calentado eléctricamente, provisto de orificios para la circulación por tiro natural del aire a través del horno. Los nódulos se introdujeron en el horno bajo la forma de una capa poco profunda de modo que puedan calentarse a la temperatura del horno durante el periodo de exposición y puedan permanecer a esta temperatura. Al final del periodo de exposición, se retiraron los nódulos y se dejaron enfriar a la temperatura ambiente y a continuación se sometieron a una prueba de reactividad.

De manera más particular, esta prueba de reactividad se hizo situando 1.360 g. de nódulos (3 libras) en una botella de dos litros, purgando con nitrógeno, calentando la botella en un horno, purgando el nitrógeno con aire y, a continuación, dejando que la botella "respire" en el aire a través de un medidor de prueba húmeda durante un periodo de cuatro horas. Al final de este periodo, el porcentaje de oxígeno contenido en la botella se analizó por el procedimiento Orsat y se calculó el consumo horario medio del oxígeno utilizado en la reacción. Ya que se pensó que se utilizaría en la reacción solamente una cierta cantidad del oxígeno contenido en el aire, se dejó pasar a través del medidor de prueba húmeda aire en lugar de oxígeno puro. En razón del consumo volumétrico relativamente pequeño del oxígeno en la mayoría de las pruebas, se utilizaron los resultados del Orsat en lugar de los resultados de un medidor de prueba húmeda.

El grado de reactividad en el aire de los nódulos meta-



lizados se expresa en pies cúbicos por hora (28,3 litros) utilizados en la reacción por cada 1.016 kg. (1 long ton) de nódulos metalizados (CFH O<sub>2</sub>/LT). Se comprobó que los nódulos metalizados en la prueba a 93° C (200° F) experimentaron una reducción importante de su grado de reactividad y por tanto fueron pasivados. En lo que sigue se da una Tabla de los resultados de las pruebas de reactividad realizadas en laboratorio con nódulos recién preparados es decir no pasivados, y de nódulos pasivados:

TABLA I

10	Temperatura de exposición °C (°F)	Tiempo de exposición Dias	Temperatura de la prueba de reactividad °C (°F)	Grado de reactividad litros/hora O <sub>2</sub> /1016 kg. (pies <sup>3</sup> /hora O <sub>2</sub> /Long Ton)
	(Ensayo con nódulos recién preparados)			
			51,6 (125)	11,32 (0,4)
15	"	"	66,0 (150)	22,64 (0,8)
	"	"	93,0 (200)	226,40 (8,0)
	93 (200)	1	93,0 (200)	14,20 (0,5)
	93 (200)	2	93,0 (200)	2,83 (0,1)
	93 (200)	2	51,6 (125)	0,00 (0,0)

20 En razón de la reducción del grado de reactividad a 93° C (200° F) por un factor de 80, en aquellos nódulos que han sido sometidos previamente al aire a la temperatura de 93° C (200° F) durante dos días, se realizaron pruebas suplementarias. Es decir que las pruebas de laboratorio mantienen forzosamente los nódulos calentados a una temperatura constante y se deseará 25 determinar, tal y como se indicó más arriba si los nódulos situados en la masa a granel, es decir en las condiciones comerciales, podrían ser pasivados de la misma manera sin calentar externamente la masa a granel.

30 Se simularon las condiciones de la masa a granel, si-



tuando una masa de nódulos frescos en un recipiente no aislado de 4,572 m. de ancho, 6,096 m. de largo y 2,43 m. de alto (15 x 20 x 8 pies) con un fondo y unas paredes laterales estancas, pero capaz de respirar aire por la parte superior, para determinar si esta masa se calentaría por difusión del aire hacia abajo en el interior de la masa, se estabilizaría en razón de la pasivación progresiva y a continuación se enfriaría por medio de las corrientes naturales de convección del aire. Se calculó que la pérdida de calor natural a través de las paredes de recipiente impediría que los nódulos frescos situados en la región de la pared pudieran calentarse y que los nódulos relativamente frescos situados en la región de la pared permitirían al aire ambiente circular hacia abajo hasta el fondo de la masa y finalmente enfriarla. Sin embargo, no se puede calcular de que manera una masa de nódulos de una anchura y de una profundidad dadas se calentaría antes de pasivarse suficientemente para que deje de calentarse y para que empiece a enfriarse. Esto, así como el tiempo necesario, debía ser determinado experimentalmente.

La Tabla 2 representa el historial de la temperatura de la masa a granel en varios emplazamientos del termopar durante la prueba descrita más arriba. Mientras se descargaban y cargaban nuevamente los nódulos en la célula de prueba, se analizaron muestras de nódulos procedentes de los emplazamientos de termopar numerados 1-4. Los resultados de estas pruebas son los siguientes:



TABLA II

Emplazamiento de la muestra	Distancia en metros (pies) desde:			Temperatura máxima obtenida en este emplazamiento °C (°F)	Grado de reactividad litros/hora de O <sub>2</sub> /1016 kg. a 51,6° C (Pies <sup>3</sup> /hora de O <sub>2</sub> /Long Ton a 125° F)	Grado de reactividad litros/hora de O <sub>2</sub> /1016 kg. a 93° C (Pies <sup>3</sup> /hora de O <sub>2</sub> /Long Ton a 200° F)
	suelo	pared extrema	pared lateral			
(Nódulos recién preparados)					11,32 (0,4)	226,40 (8,0)
TC # 1	1,52 (5)	0,91 (3)	2,28 (7,5)	101,60 (215)	00,00 (0,0)	16,98 (0,6)
TC # 2	0,91 (3)	1,52 (5)	1,21 (4)	85,00 (185)	00,00 (0,0)	25,47 (0,9)
TC # 3	1,52 (5)	3,04 (10)	2,28 (7,5)	104,00 (220)	00,00 (0,0)	5,66 (0,2)
TC # 4	0,91 (3)	1,52 (5)	1,21 (4)	73,30 (164)	00,00 (0,0)	16,98 (0,6)

Se determinó experimentalmente que el grado de reactividad de los nódulos frescos es función de  $(T)^{8,53}$ , siendo T la temperatura de prueba en °F. En dos pruebas de laboratorio suplementarias separadas, se comprobó también que el grado de reactividad de los nódulos pasivados era muy próximo al determinado en función de  $(T)^{8,53}$ .

También se determinó experimentalmente que el grado de reactividad de un nódulo fresco está relacionado con la potencia 0,28 de la concentración de oxígeno. Por tanto, el grado de reactividad de un nódulo fresco en una mezcla de 2% de oxígeno y 98% de nitrógeno es aproximadamente igual a la mitad del grado de reactividad en el aire. Se llegó así a la conclusión importante de que una masa a granel de nódulos podía alcanzar un nivel adecuado de pasivación en estado quieto sin fuente de calor externa.

Por consiguiente, se inició la realización de un programa para conseguir la pasivación comercial de nódulos en una masa a granel. Este programa utilizaba una tolva con controles adecuados para regular el gas conteniendo oxígeno que se introducía en la tolva, de modo que toda la tolva estuviera sometida uniformemente a la exposición al gas y de modo que se simularan las carac-



terísticas de descanso de la masa a granel previamente obtenidas en la prueba a granel mencionada más arriba. Esta tolva se representa generalmente por 10 en la figura 1 y tiene una pared circunferencial 12, un suelo 14 y un techo 16. La tolva 10 sirve como alojamiento para una masa a granel de nódulos 17 que han de ser pasivados y, más particularmente en la prueba utilizada, el volumen de la tolva era suficiente para que pueda contener aproximadamente 339,80 m<sup>3</sup> (12.700 pies cúbicos) de nódulos con un peso aproximado de 625 toneladas. El techo 16 está situado de manera que forme un ángulo aproximadamente igual al ángulo de reposo de los nódulos 17 cubiertos por él. Dispuesto en el interior del techo 16 se halla un conducto axial 18 cerrado en su parte superior y que recibe una tubería de carga 20 a través de la cual los nódulos metalizados pueden ser introducidos en la tolva 10. La extremidad interna de la tubería de carga 20 tiene un obturador 22 hecho de un material tal como el neopreno, de modo que la tubería de carga pueda ser cerrada respecto a la atmósfera durante los periodos en los cuales no se realiza la carga. Situado en el interior del techo 16, se halla un indicador de nivel que indica la cantidad de nódulos situados en la tolva. Inmediatamente debajo del techo 16, y situado en la porción superior de la pared 12, se halla una pluralidad de orificios de ventilación 26, que están provistos cada uno de un obturador de ventilación 28 que permite también la salida del aire hacia el exterior a partir de la tolva 10.

En un punto situado entre las extremidades de las paredes, está situada una tubería de aire 30 que está conectada a un ventilador 31, el cual puede ser accionado a voluntad para impulsar el aire en la tolva 10. Un tubo colector 32 está situado inmediatamente en el interior de la pared 12, estando cerrado



en su parte superior pero abierto en su fondo. De este modo, la  
tubería de aire 30 no puede ser obturada por los nódulos y el  
aire puede circular en la capa de nódulos. Situados inmediatamen-  
te encima del tubo colector 32, se halla un par de elementos trans-  
5 versales horizontales 34 en forma de V invertida, los cuales están  
dispuestos en ángulos rectos el uno respecto al otro y están cada  
uno en comunicación abierta, por sus extremidades, con el tubo co-  
lector 32. El aire penetra en el interior de los elementos trans-  
versales 34 a partir del tubo colector 32 y se distribuye de ma-  
10 nera generalmente uniforme a través de la zona de la tolva situa-  
da inmediatamente debajo de los elementos transversales. Los ele-  
mentos transversales 34 están provistos de un elemento de soporte  
36 en su punto de unión.

Situado en la parte inferior de la pared 12, se halla  
15 una pluralidad de tubos de descarga 38 a través de los cuales los  
nódulos pueden ser descargados después de su tratamiento. Situa-  
dos en varios puntos en el interior de la tolva se hallan unos  
orificios de muestreo de gas 40, a través de los cuales puede ex-  
traerse gas de la tolva para determinar el nivel de oxígeno pre-  
20 sente en esta. También dispuestos en el interior de la tolva, se  
hallan una pluralidad de termopares 42 de los cuales se represen-  
ta solamente uno, que miden la temperatura en varios emplazamien-  
tos.

Situada en el fondo de la tolva 10, se halla una capa  
25 de arena 44. Esta arena 44 asegura la estanqueidad del fondo de  
la tolva y elimina la posibilidad de que el aire externo penetre  
a partir de la parte inferior de la capa de gránulos. Inmediata-  
mente encima de la arena se halla una capa de piedra machacada 46,  
cuyo nivel de superficie superior forma un ángulo aproximadamente  
30 igual al ángulo de reposo de los gránulos metalizados. Inmediata-



mente encima de la piedra machacada y debajo de los tubos de descarga 38 se halla una zona en la cual están situados los nódulos "muertos" 48.

5 La tolva 10 utilizada para las pruebas finales tenía un diámetro de 7,92 m. (26 pies), una altura de 7,31 m. (24 pies) y estaba provista de los termopares 42 que estaban situados a 60 cm. a partir de la línea central, 91 cm. a partir de la pared y 30 cm. a partir de la pared. Estos emplazamientos se designan en lo que sigue por las expresiones "central", "medio" y "pared".  
10 Se situaron seis pares 42 a 121 cm. de distancia los unos de los otros en el sentido vertical en cada radio. Dos puntos de toma de muestra de gas 40 se situaron cerca de la línea central en la proximidad de la parte superior y de la parte inferior de la capa.

15 En una operación, se inició la carga de la tolva 10 y ésta carga se prosiguió a razón de, aproximadamente, 100 toneladas por hora. La operación de carga se terminó aproximadamente en 7 horas y 10 minutos, teniendo en cuenta un retardo de una hora, y se hizo la purga del aire de la tolva 10 accionando el ventilador 31 durante un minuto. Se apuntaron en un gráfico, cada hora, los resultados de análisis de oxígeno en ambos puntos  
20 40 de muestreo de gas, así como todas las temperaturas. Se hizo la purga de la tolva 10 durante un minuto cada 4 horas, durante un periodo total de 60 horas. Después de este tiempo, todos los termopares 42 indicaron que los nódulos se habían enfriado o se  
25 habían mantenido a temperatura constante durante dos periodos de purga. Después de terminar la pasivación, se enfriaron los nódulos haciendo funcionar continuamente el ventilador 31 y a continuación se descargó la tolva. El historial de las temperaturas y del consumo de oxígeno se representa en las figuras 2 y 3 respectivamente. Se observará en los datos representados en la figura 2,  
30



que la temperatura máxima de la masa a granel ha sido inferior a 54<sup>o</sup> C (130<sup>o</sup> F) y que después de veinticuatro horas, el grado de elevación de la temperatura se niveló de manera general. La figura 3 indica que el grado de consumo de oxígeno disminuyó rápidamente durante los primeros ciclos, lo que demuestra el efecto de la pasivación.

Se observaron los siguientes puntos:

1. La temperatura media de todos los termopares de la capa en el comienzo de la operación de pasivación ha sido de 44,4<sup>o</sup> C (112<sup>o</sup> F).

2. Durante la pasivación, la elevación media de la temperatura de los termopares centrales ha sido de 7,2<sup>o</sup> C (13<sup>o</sup> F), la de los termopares de 4,4<sup>o</sup> C (8<sup>o</sup> F) y la de los termopares de pared de 0<sup>o</sup> C (0<sup>o</sup> F).

3. El grado de consumo de oxígeno varió desde 0,82%/hora durante el primer ciclo de purga hasta 0,17%/hora durante el ciclo número 15. Este último porcentaje corresponde a un valor de reactividad de 0,198 litros/hora de O<sub>2</sub>/1016 kg. (0,007 pies<sup>3</sup>/hora de O<sub>2</sub>/Long Ton) de nódulos a 37,8<sup>o</sup> C (100<sup>o</sup> F).

4. Basándose en el grado medio de consumo de oxígeno, la reducción de metalización calculada ha sido de 0,04%.

5. Después de veinticinco horas de enfriamiento, la masa a granel presentaba una temperatura de aproximadamente 23,9<sup>o</sup> C (75<sup>o</sup> F).

6. Se tomaron las temperaturas de muestras de cada uno de los camiones en los cuales se cargaron los nódulos durante un periodo de descarga de cuatro horas. Estas temperaturas variaron entre 20 y 23,3<sup>o</sup> C (68 y 74<sup>o</sup> F).

7. El nivel del oxígeno se midió en la tolva durante la operación. Inicialmente se purgó el aire de la tolva durante un



minuto cada cuatro horas, en quince ciclos. Inmediatamente antes de cada purga, se comprobó el nivel del oxígeno en la tolva obteniéndose los siguientes resultados:

TABLA III

	<u>Tiempo transcurrido (Horas)</u>	<u>% de O<sub>2</sub> en la tolva</u>	<u>Tiempo transcurrido (Horas)</u>	<u>% de O<sub>2</sub> en la tolva</u>
5	4	13,4	36	19,2
	8	15,4	40	19,4
	12	16,6	44	19,2
10	16	17,4	48	19,6
	20	18,2	52	19,6
	24	18,2	56	19,8
	28	18,6	60	19,8
	32	18,8		

15 Haciendo referencia a la Tabla III y a las figuras 2 y 3, puede verse que cuando la temperatura de la capa aumenta, el grado de consumo de oxígeno disminuye y esto indica que se está produciendo una reducción de la reactividad (pasivación), ya que la reactividad aumenta normalmente como la temperatura a la potencia

20 8,53, tal y como se ha indicado más arriba. Además, la Tabla III y la figura 2 indican que cuando la temperatura de la capa deja de subir materialmente y/o el grado de consumo de oxígeno se acerca al valor 0, la reacción de los nódulos con el oxígeno se ha reducido sustancialmente hasta el punto de producir la pasivación.

25 En la prueba que antecede, se ha comprobado que manteniendo la masa a granel en estado quieto se obtenía una pérdida de metal de aproximadamente 0,04%. Esto ocurrió cuando se cambió o purgó la atmósfera cada cuatro horas. Aunque este ciclo ha demostrado ser adecuado, pueden admitirse otros ciclos. Básicamente, el método

30 consiste en purgar el gas de reacción contenido en el interior de



la tolva por medio de gas conteniendo oxígeno a intervalos periódicos, dejando a continuación que la masa a granel permanezca en estado quieto entre las purgas, impidiendo así que el aire pueda atravesar la masa. Cuando se ha determinado que el grado de consumo de oxígeno se acerca al valor cero o cuando la temperatura ha dejado prácticamente de aumentar, entonces se puede hacer circular gas o aire de enfriamiento a través de la tolva para producir el enfriamiento de los nódulos pasivados. Ya que el grado de reactividad de los nódulos frescos está relacionado con la potencia 0,28 de la concentración de oxígeno, no es obligatorio mantener elevado el nivel de oxígeno. Tal y como se ha dicho anteriormente, el grado de reactividad en una atmósfera que contiene 2% de oxígeno será la mitad del grado de reactividad en la atmósfera ambiente. Desde luego, si el tiempo es un factor importante, el proceso de pasivación puede ser realizado más rápidamente, impidiendo que el porcentaje de oxígeno disminuya demasiado. Por ejemplo, el porcentaje de oxígeno puede ser mantenido a un nivel elevado suministrando aire suplementario cada vez que el nivel de oxígeno cae a un valor igual o inferior a 15%. Por otra parte, el periodo ciclico o la purga periódica del aire a través de la masa a granel no debe hacerse con una frecuencia excesiva, ya que esto podría tener un efecto de refrigeración sobre la masa a granel y tendería a inhibir la pasivación.

Unos gránulos metalizados que han sido tratados experimentalmente en laboratorio a 204° C (400° F) de acuerdo con los ensayos descritos más arriba en esta Memoria perdieron aproximadamente 1% de metalización y otros nódulos tratados a 316° C (600° F) perdieron aproximadamente 4% de metalización. Una pérdida de 1% es el valor máximo admisible y por tanto el tratamiento a 204° C (400° F) se considera como el límite superior aceptable para la



pasivación de los nódulos. Preferentemente, los nódulos deben ser pasivados entre 43 y 121° C (110 y 250° F) para conseguir una pérdida de metalización todavía menor. Esto está de acuerdo con la opinión de que la pasivación a granel puede realizarse con éxito sin un calentamiento excesivo, manteniendo los nódulos en estado quieto, es decir sin tiro de aire.

5  
10  
15  
Descrita suficientemente en lo que precede la naturaleza de la Patente, así como el modo de llevarla ventajosamente a la práctica, y demostrado que constituye un positivo adelanto técnico en métodos de pasivación de nódulos metalizados, es por lo que se solicita registro de Patente de Introducción, por 10 años en España y Provincias de Ultramar, haciendo constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, lo que a continuación se especifica en las siguientes:

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

18  
20  
25  
30  
1ª.- Un método de pasivación de nódulos metalizados, caracterizado porque incluye las fases que consisten en situar una masa a granel de nódulos metalizados en un recipiente dotado de un orificio de entrada de gas, de un orificio de salida de gas y de medios para suministrar gas al orificio de entrada; purgar el recipiente con un gas que contiene oxígeno durante un periodo de tiempo limitado para que se sustituya al gas previamente contenido en el interior de dicho recipiente; mantener la masa a granel en estado quieto durante un tiempo predeterminado mientras se consume el oxígeno situado en el recipiente y, repetir dichas fases de purga y de estado quieto hasta que la masa a granel deje sustancialmente de consumir el oxígeno suministrado y/o hasta que la temperatura deje prácticamente de subir.



2ª.- Un método de pasivación de nódulos metalizados, según la reivindicación anterior, caracterizado porque se hace circular un gas a través de la masa a granel para obligar los nódulos a enfriarse después de terminarse el ciclado periódico.

5 3ª.- Un método de pasivación de nódulos metalizados, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se suministra aire para constituir el gas que contiene oxígeno.

La presente solicitud de registro de Patente de Introducción, debe recaer sobre:

10 4ª.- UN METODO DE PASIVACION DE NODULOS METALIZADOS.

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

Madrid, 18 de Febrero de 1.974

El Agente Oficial

FERNANDO ALVAREZ

A handwritten signature in black ink, appearing to be "F. Alvarez".

18 FEB 1974

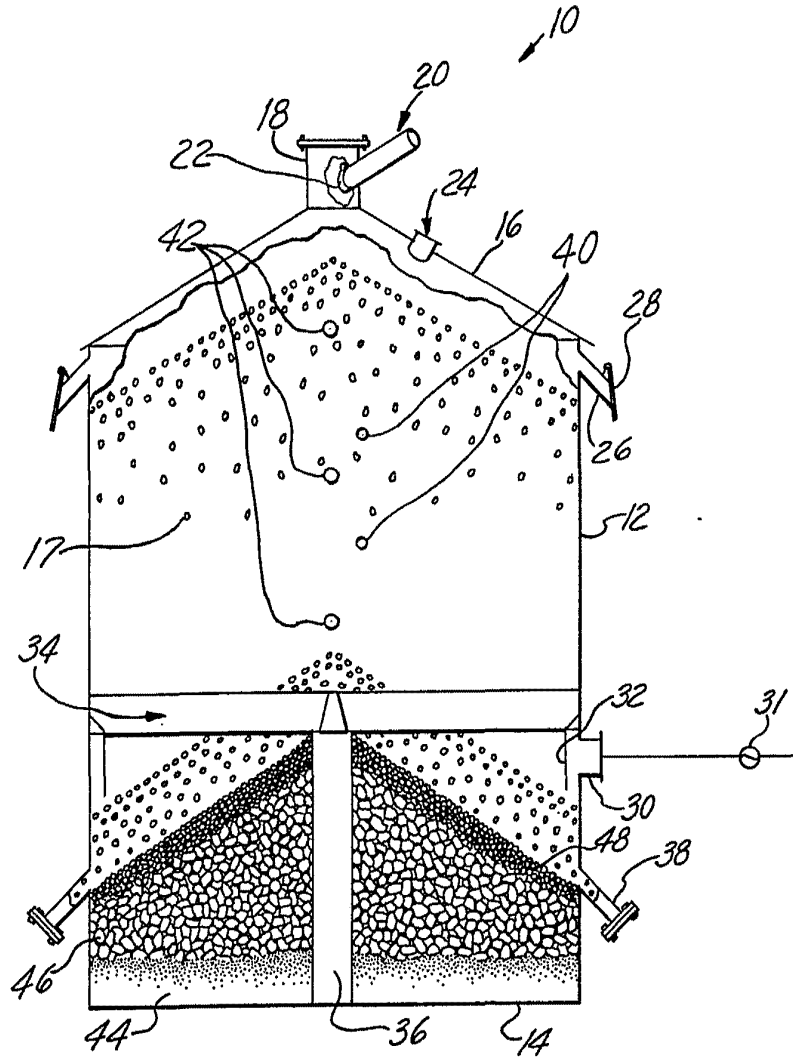


FIG. 1

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 18-2-74  
El Agente Oficial  
FERNANDO ALVAREZ

18 FEB 1974

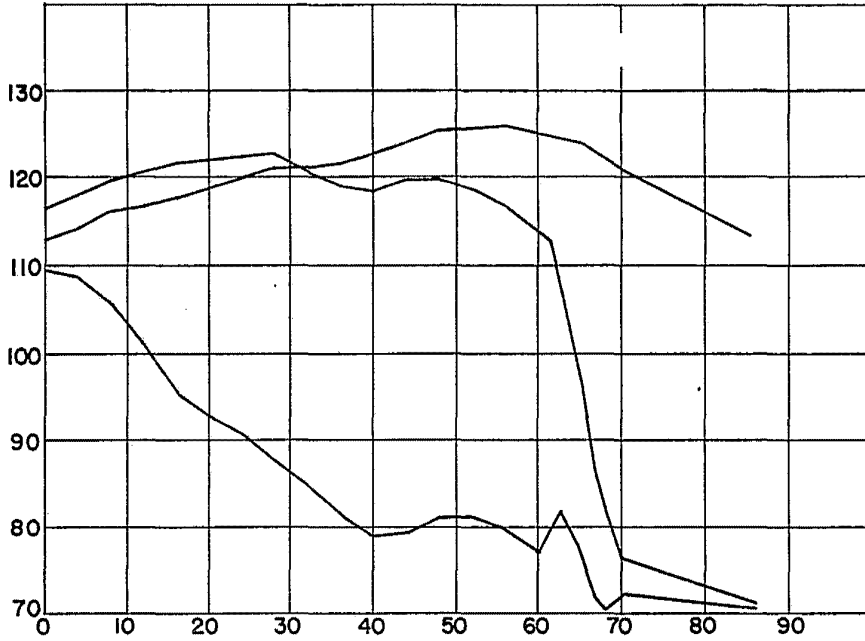


FIG.2

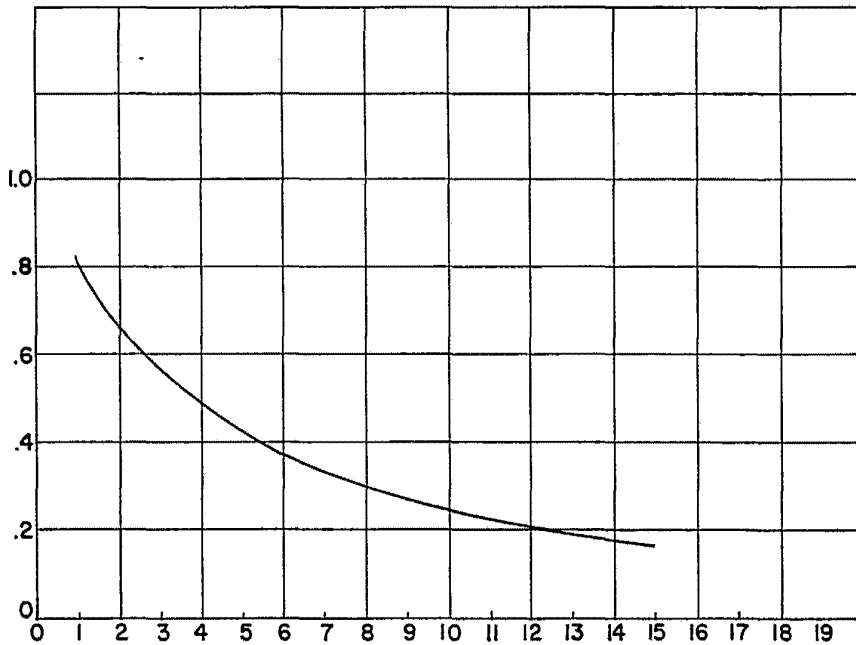


FIG.3

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 18-2-74  
El Agente Oficial  
FERNANDO ALVAREZ