

433.142

PATENTE DE INVENCION

MI-12 (5064)

~~433.142~~

Int. Cl.: <u>E 21B</u>

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR OXIDO DE HIERRO EN ESPONJA  
DE HIERRO METALICA CON COMBUSTIBLES LIQUIDOS O SOLIDOS.

-----

*Solicitante:* MIDREX CORPORATION, entidad norteamericana, residente en One NCNB Plaza, Charlotte, North Carolina, 28280, EE.UU. de A.

-----

La presente invención se refiere en general a un proceso para la reducción directa de óxido de hierro en hierro metálico por un gas reductor suministrado exteriormente a un recipiente de reacción y, más particularmente a los procesos de reducción que producen al menos

5.

una porción de gas reductor a partir de combustibles sólidos o líquidos, contrariamente a los procesos que utilizan gas natural como combustible.

5. La invención se aplica particularmente al mineral de hierro nodulizado, apelonado o calibrado reducido directamente en un horno de eje vertical y se describirá con particular referencia al mismo. No obstante, cualquier entendido en la técnica comprenderá que la invención puede tener aplicaciones más amplias y puede aplicarse a los sistemas de reducción que emplean hornos giratorios o lechos fluidificados para la reducción directa del mineral de hierro.

10. Los procesos para la reducción directa del mineral de hierro para producir material pre-reducido o esponja de hierro son ya muy antiguos en la técnica. Entre los muchos y diversos procesos conocidos, los procesos de esponja de hierro que hasta el momento han tenido mayor éxito comercial y a los que se refiere más particularmente la invención, pueden definirse como sistemas que proporcionan gas reductor compuesto fundamentalmente por reductores de  $H_2$  y CO en un
15. horno o lecho fluidificado para reaccionar con los óxidos de hierro en diversas fases de oxidación para producir hierro metálico como producto final. Si bien el concepto fundamental de la reducción en estos procesos se admite que es antiguo, solo hace muy poco tiempo que se ha reducido con éxito las
20. bolas de mineral de hierro en partículas metálicas adecuadas para utilizar como carga directa en las plantas de fabricación de acero empleando hornos eléctricos y similares. Este éxito se cree que se relaciona directamente con los aspectos económicos de la planta o instalación de reducción que,
25. a su vez, viene indicado por el equipo de la planta y, por lo
- 30.

- que es más importante, el coste del combustible utilizado para generar un gas reductor satisfactorio. Más particularmente, las instalaciones conocidas que existen en la actualidad, pueden caracterizarse por el uso del gas natural, principalmente metano, como combustible. El metano reacciona con oxidante en el gas de salida reaccionado para convertir los oxidantes y el metano en reductores. Los reductores así formados se complementan en volumen con los reductores reobtenidos del gas de salida reaccionado. Un ejemplo de este proceso se contiene en la patente de los EE.UU. nº 3.748.120 que ilustra un proceso continuo y estable alcanzado por un reformador catalítico encendido indirectamente en el que se hace reaccionar metano con oxidantes a temperatura relativamente baja.
5. Los procesos anteriormente descritos se limitan necesariamente en su aplicación a las zonas geográficas en que existe gas en abundancia. Cuando el combustible disponible es líquido, como por ejemplo un fuel-oil pesado, a sólido tal como carbón, no pueden utilizarse los procesos de reducción conocidos, simplemente porque no hay ningún proceso demostrado para gasificar el aceite pesado o el carbón en un gas rico en metano, que, a su vez, pueda reformarse en gas reductor. El único proceso demostrado para gasificar estos combustibles conocido es la gasificación total en un gas de tipo reductor compuesto principalmente por reductores de CO y H<sub>2</sub>. Desgraciadamente, los procesos de gasificación son caros y su coste es casi linealmente proporcional a la producción del mismo. Lo que es más importante, la operación de los gasificadores producen un gas que no es particularmente apropiado para los procesos de reducción directa debido a
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

la proporción de reductores producidos en los mismos definidos como gases  $H_2$  y  $CO$  y expresada como  $H_2/CO$ . Modificar los procesos de gasificación de manera que se varíe la proporción de reductores dá lugar a un proceso ineficaz que utiliza una cantidad excesiva de combustible y que, por consiguiente alcanza un coste prohibitivo.

5.

Es, pues, un objeto de la presente invención el de proporcionar un proceso para la reducción directa de mineral de hierro que disminuya la fuente exterior de combustible utilizado para producir un gas tipo reductor mientras al mismo tiempo se proporcionan pasos propios del proceso que dan lugar a la producción de un gas reductor de elevada calidad.

10.

Este objeto, junto con otras características de la presente invención, se alcanza en un sistema en el que se enfrían y depuran los gases desprendidos reaccionados, se mezclan con un gas tipo reductor producido con gasificadores producidos que utilizan combustible líquido o sólido y se pasan a través de una instalación para la eliminación del  $CO_2$ .

15.

La mezcla de gas que abandona la instalación para la eliminación del  $CO_2$  está compuesta fundamentalmente por reductores que se hacen pasar a través de un humidificador donde se proporciona a la mezcla una cantidad de vapor controlada. Acto seguido se calienta el gas y se pasa a través de un reactor que permite a la mezcla de gas sufrir una reacción de cambio de agua-gas hasta el equilibrio. Como resultado de esta reacción los reductores contenidos en el gas desprendido reaccionado y producidos en los gasificadores conocidos, se utilizan eficazmente en el sentido que el reactor reforma un gas reductor en otro hasta alcanzar una proporción adecuada entre los reductores.

20.

Como resultado de esta reacción los reductores contenidos en el gas desprendido reaccionado y producidos en los gasificadores conocidos, se utilizan eficazmente en el sentido que el reactor reforma un gas reductor en otro hasta alcanzar una proporción adecuada entre los reductores.

25.

30.

Según otra característica de la presente invención, la temperatura del gas que sale del reactor es aproximadamente la temperatura deseada del gas reductor cuando se introduce en el horno de reducción. Esto, no solo permite que el gas se introduzca directamente en el horno de reducción sin ulterior calentamiento, sino que impide también que ocurran en el horno de reducción las reacciones de sustitución agua-gas. La presencia de estas reacciones en el horno de reducción es claramente perjudicial para el eficaz funcionamiento del horno.

Otra característica más de la presente invención reside en su estabilidad, que, en parte, ocurre porque la instalación para la eliminación del  $\text{CO}_2$  puede accionarse de manera que se elimine la casi totalidad del  $\text{CO}_2$  de la mezcla del gas antes de calentarla y hacerla reaccionar. Esto permite que la cantidad de vapor, que puede dosificarse cuidadosamente en la mezcla, controla no solo se la proporción deseada de reductores, sino también que controle la proporción deseada entre reductor/oxidante del gas reductor cuando el vapor llega a ser, en forma convertida, la fuente principal de oxidante en el gas reductor.

Otra característica más de la invención resulta de los ahorros en el uso del combustible exterior requerido en el proceso. Si bien la mayoría de ahorro de combustible se alcanza porque se reutiliza el gas reaccionado, también se obtienen ulteriores ahorros de combustible porque se utiliza el calor sensible de la reacción de sustitución. Es decir, el calor resultante de la reacción exotérmica de sustitución eleva la temperatura de la mezcla del gas para permitir que el calentador actúe a una temperatura inferior de lo que,

de no ser así, sería necesaria. En consecuencia la diferencia de temperatura entre los gases que salen del calentador y el reactor, respectivamente, representa un ahorro de combustible.

5. Otro objeto más de la presente invención es el de proporcionar en un proceso de reducción directa que utiliza un combustible sólido o líquido, una reacción de sustitución que produce un gas reductor de primera calidad a aproximadamente la misma temperatura del horno de reducción, en condiciones estables de funcionamiento.

10. Otro objeto más de la presente invención es el de proporcionar un proceso económico para un sistema de reducción de mineral de hierro utilizando una fuente exterior de combustible líquido o sólido.

15. La invención puede tomar forma física en ciertas partes y disposiciones de partes, una de cuyas realizaciones preferidas se describirá aquí con detalle, y se ilustra en el dibujo adjunto que forma parte de la presente invención y en el que:

20. La FIGURA 1 es un diagrama esquemático que ilustra el proceso de la presente invención.

25. Haciendo ahora referencia al dibujo, en el que se muestra a título de ilustración una realización preferida de la invención, y no con el fin de limitar la misma, la FIGURA 1 ilustra, en forma esquemática, un proceso para la reducción directa del mineral de hierro. Las partes componentes que forman colectivamente el proceso se considera que separadamente son por sí mismas conocidas en diversas técnicas y por consiguiente no se representan ni se describen aquí con detalle. Estas partes incluyen un horno de eje vertical 10,

30.

una estación depuradora - enfriadora 20, una estación gasificadora 30, una instalación para eliminación del  $\text{CO}_2$  40, un humidificador 50, un calentador 60 y un reactor 70.

5. El horno de eje vertical 10 tiene un extremo superior 12 por el que se alimentan bolas de óxido 14 y otros cuerpos, compactos o gránulos conteniendo óxido de hierro, retirándose las bolas por la parte inferior del horno como hierro metálico. Retirado del extremo superior del horno 12 hay un tubo de entrada de gas reductor 15 que comunica con
10. un dispositivo busa-tobera 16 para introducir el gas en el horno 10. Junto a la porción del extremo superior del horno 12 hay un conducto de extracción del gas 17 a través del cual sale el gas desprendido apagado o reaccionado. Se ilustra un horno de eje vertical debido a la eficiente utilización del gas en este diseño que se deriva del flujo a contracorriente del gas reductor que pasa a través de las bolas de
15. óxido 14 cuando las bolas descienden por gravedad hasta el fondo del horno. Otros hornos de reducción conocidos como hornos giratorios, hornos de tipo discontinuo o disposición de capas fluidificadas podrían emplearse en lugar del horno de eje vertical 10.
- 20.

25. El gas reaccionado pasa a través de la línea de salida 17 hasta un depurador-enfriador 20 donde se enfría el gas y se lava del polvo. Aunque el depurador-enfriador 20 puede ser de cualquier tipo convencional, el tipo preferido puede ser un enfriador de agua por contacto directo, como por ejemplo una torre rellena a contra-corriente de gas que fluye hacia arriba y agua de refrigeración que fluye hacia abajo por gravedad a través del relleno.

30. El gas reaccionado, enfriado y limpio, sale del

depurador-enfriador 20 a través del conducto de salida 21, y una ligera cantidad de este gas regulada por un control apropiado de presión 24 se alimenta desde el conducto de salida 21 a un conducto de purga de nitrógeno 25 para los fines que se explicarán más adelante. La parte principal del gas reaccionado, limpio y frío, continua pasando a través del conducto de salida 21 y pasa a través de un compresor 26. El compresor 26 comprime suficientemente el gas a una presión adecuada para permitir el funcionamiento de las partes componentes del proceso y se proporcionan las obturadoras en el conducto 29 a los conjinetes del compresor 26 para impedir la fuga hacia dentro de aire al interior del sistema. El gas comprimido continua desplazándose por el conducto de salida 21 hasta que llega a una válvula de mezcla 27 donde se mezcla con el gas tipo reductor formado en la instalación gasificadora 30.

Esta estación gasificadora 30 convierte el combustible, líquido o sólido, y preferentemente fuel-oil o carbón, en un gas tipo reductor compuesto principalmente por los gases reductores CO y H<sub>2</sub>. Generalmente, estas instalaciones utilizan oxígeno generado por una planta de oxígeno, vapor generado por una planta de vapor y combustible que se mezcla con el vapor y el oxígeno y se inyecta en un reactor de oxidación parcial para gasificar el combustible. Aguas abajo del reactor de oxidación, se proporciona un aparato conocido para lavar el carbón no convertido y retirar las partículas del gas tales como las cenizas. No obstante, no es necesario que se proporcione una instalación para la eliminación del CO<sub>2</sub> en la estación gasificadora 30, ya que una de las características de la presente invención es la de

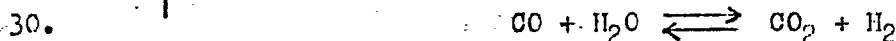
proporcionar la instalación de eliminación del  $\text{CO}_2$  dentro del sistema de circuito cerrado del proceso revelado.

5. El gas tipo reductor así generado en la instalación generadora 30 de gases, sale a través del conducto 31 con una parte del purgado del mismo a una línea de calentamiento 33 que comunica con una línea de purga de nitrógeno 25 para los fines que se explicarán más adelante. La parte principal del gas reductor permanece en el conducto 31 que comunica con la válvula mezcladora 37; el gas tipo reductor y el gas limpiado y enfriado se entremezclan en dicha válvula para producir un gas tipo reductor definido como una primera mezcla de gas. La primera mezcla de gas sale de la válvula 27 a través del conducto de entrada absorbedor de amina 35 y pasa a través de una instalación de eliminación del  $\text{CO}_2$ , 40. La instalación 40 para la eliminación del  $\text{CO}_2$  comprende una torre absorbidora de amina conocida, mantenida a temperatura relativamente baja que no solo separa el  $\text{CO}_2$  de la primera mezcla de gas sino que también absorbe parte del  $\text{H}_2\text{S}$  en el gas tipo reductor producido en la estación gasificadora 30 que sale junto con el  $\text{CO}_2$  a través del conducto de ventilación 43.
- 10.
- 15.
- 20.

25. El gas tipo reductor sale de la instalación de la eliminación del  $\text{CO}_2$  a través del conducto 41 y está compuesto principalmente por los reductores  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$  con una cantidad residual de los oxidantes  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  y otros gases, cuya mezcla se define como una segunda mezcla de gas. Esta segunda mezcla de gas entra en un humidificador, 50 a través del conducto 41. El humidificador 50 puede comprender una depuradora-enfriadora convencional como la representada en 20. No obstante, por lo general, se dispone de una fuente de vapor
- 30.

5. procedente de la estación gasificadora 30 y, por consiguiente, es preferible que el humidificador 50 comprenda fundamentalmente una boquilla o boquillas a través de las cuales se inyecta una cantidad controlada de vapor del conducto 53 al humidificador. Si se desea, puede proporcionarse al conducto 53 una válvula reguladora de control de acuerdo con las composiciones de los gases detectadas aguas abajo del humidificador para controlar la cantidad de vapor introducido en la segunda mezcla de gas. (No representada).

10. La segunda mezcla de gas conteniendo una cantidad dosificada predeterminada de vapor forma una tercera mezcla de gas que sale del humidificador 50 a través del conducto 51 y la porción principal de la tercera mezcla de gas en el conducto 51 entra en un calentador 60. En la realización preferida, el calentador 60 contiene una serie de tubos que son calentados indirectamente por combustibles suministrados al calentador por el conducto 33 y el conducto de purga de nitrógeno 25 junto con aire de combustión proporcionado por un conducto de aire 61. El gas de la combustión apagado se retira del calentador 60 a través de un conducto de gases de combustión 63. La tercera mezcla de gas así calentada hasta una temperatura predeterminada sale del calentador 60 a través del conducto 65 y entra a través de un reactor 70. El reactor 70 es una estructura de volumen predeterminado rellena con material de relleno termorresistente, de níquel o de una aleación cromo-níquel, como por ejemplo, anillos de trinquete y similares que asegura una reacción de sustitución agua-gas hasta el equilibrio de acuerdo con la siguientes ecuación conocida:



Esta reacción ocurrirá en la dirección indicada debido a la ausencia de  $\text{CO}_2$  de la tercera mezcla de gas y se efectuará a temperatura preferida de aproximadamente  $816^\circ\text{C}$  y dentro de la gama de  $760-871^\circ\text{C}$  por las razones que se explicarán más adelante. El calentador 60 y el reactor 70 se combinan de esta forma para producir la reacción conocida mencionada que produce un gas reductor preferido ya que será evidente que puede ocurrir cierta sustitución en el calentador 60. Por consiguiente, se piensa que el calentador 60 se diseñe de manera que proporcione un tiempo suficiente de permanencia para que ocurra totalmente dentro del calentador la sustitución hasta llegar al punto de equilibrio. Optativamente, el calentador puede diseñarse de manera que proporcione un tubo o tubos reactores que pueden llenarse con un catalizador de tipo activo, metálico, preferentemente conteniendo níquel y que comprende generalmente níquel depositado o mezclado con un vehículo de alúmina para asegurar el equilibrio de la sustitución dentro del calentador.

A efectos de control, es conveniente que la temperatura del gas reductor que sale del reactor 70 sea ligeramente superior a la temperatura del gas introducido en el horno de eje 10. De esta forma puede proporcionarse un paso en el proceso para enfriar ligeramente el gas a la temperatura de entrada del horno. Esto puede realizarse fácilmente sin afectar de manera significativa la composición del gas reductor purgando una ligera cantidad de gas relativamente frío del conducto de salida del humidificador 51 en un conducto de refrigeración 55 e introduciendo el mismo en el conducto 15 de entrada del gas aguas abajo del reactor 70. La cantidad de gas frío introducido en el conducto 15 desde el conducto

de refrigeración 55 se regula fácilmente con un control de temperatura 72. Otros pasos alternativos de refrigeración pueden incluir la inserción de un pequeño depurador-enfriador, aguas abajo del reactor o también purgar una parte del gas reaccionado frío y limpio del conducto 21. El gas reductor que sale del reactor se enfría de este modo en el conducto 15 de entrada del gas a unas temperaturas predeterminadas y se introduce en una disposición 16 de busa y tobera para reducción directa de los óxidos de hierro en el horno de eje 10.

El proceso descrito puede caracterizarse como un ciclo cerrado y continuo en el que el gas desprendido reaccionado se mezcla con un gas tipo reductor producido en una estación gasificadora 30 y se reforma en un calentador 60 para producir económicamente un gas reductor que tiene una composición ideal de gas. Esto puede verse mejor por un análisis de los cálculos tabulados a continuación que muestran las composiciones y flujos de los gases quemados en diversos lugares del proceso cuando este último se lleva a cabo con fuel-oil o carbón como fuente externa de combustible.

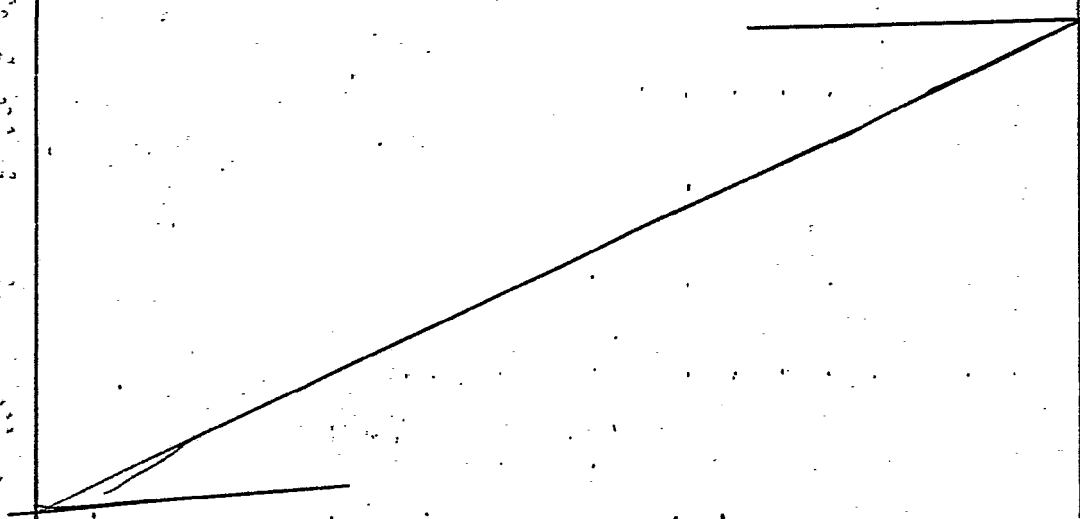


TABLA I

FUEL-OIL

Emplazamientos de la muestra del gas	COMPOSICION DEL GAS					Caudal N <sub>2</sub> (M <sup>3</sup> /Tm)
	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	
5. Gas reductor- conducto 15	0,3337	0,0366	0,5247	0,0581	0,04969	2067
Gas reaccionado conducto 17	0,2031	0,1673	0,3781	0,2047	0,0469	2067
Depurador-enfría- dor -conducto 21	0,2377	0,1974	0,4424	0,0596	0,0629	1766
10. Purga de Nitró- geno - conducto 25	-	-	-	-	-	353
Gasificador- Conducto 31	0,4760	0,0440	0,4460	0,0250	0,0090	882
Primera mezcla de gas -conducto 35	0,3293	0,1385	0,4438	0,0463	0,0422	2295
15. Gas de combustión conducto 43	-	-	-	-	-	308
Segunda mezcla de gas-conducto 41	0,3857	0,0050	0,5199	0,0400	0,0494	1959
Vapor - conduc- to 53	-	-	-	-	-	108
20. Tercera mezcla de gas -conducto 51	0,3656	0,0047	0,4928	0,0900	0,0468	2067

TABLA II

CARBON

Emplazamientos de la muestra del gas.	COMPOSICION DEL GAS					Caudal (M <sup>3</sup> /Tm)
	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	
25. Gas reductor conducto 15	0,4104	0,0458	0,4337	0,0489	0,0612	2080
Gas reacciona- do-conducto 17	0,2529	0,2034	0,3157	0,1669	0,0612	2080
Depurador enfría- dor -conducto 21	0,2825	0,2289	0,3527	0,0596	0,0764	1862
Purga de nitró- geno-conducto 25	-	-	-	-	-	372
30. Gasificador conducto 31	0,5410	0,1160	0,3040	0,0250	0,0140	958

TABLA II (Continuación)

CARBON		CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	Caudal (M <sup>3</sup> /Tm)
5.	Emplazamientos de la muestra del gas.						
	Primera mezcla de gas conducto 35	0,3837	0,1847	0,336	0,0461	0,0519	2447
	Gas de combustión conducto 43	-	-	-	-	-	442
	Segunda mezcla de gas-conducto 41	0,4764	0,0050	0,4142	0,0400	0,0645	1971
10.	Vapor conducto 53	-	-	-	-	-	108
	Tercera mezcla de gas - conducto 51	0,4515	0,0047	0,3926	0,0950	0,0511	2080

Las composiciones tabuladas de los gases exponen un gas reductor preferido que dá como resultado una eficacia óptima del horno de reducción determinada por los siguientes criterios:

- (1) Una relación de reductor expresada como H<sub>2</sub>/CO.
- (2) Una relación entre reductor y oxidante expresada como H<sub>2</sub> + CO/H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>; y
- (3) Una temperatura de gas reductor introducido en la entrada de gas del horno de eje.

Más particularmente, conviene una relación preferida H<sub>2</sub>/CO para asegurar que la termosensibilidad de la reacción reductora del CO dentro del horno de eje vertical 10, que es exotérmica, se equilibre por la reacción reductor del H<sub>2</sub> dentro del horno de eje vertical 10 que es endotérmica. Es decir, que conviene una relación H<sub>2</sub>/CO superior a la unidad de manera que predomine la reacción H<sub>2</sub> para evitar que se peguen o se arracimen las partículas metálicas, regular el control del carbón y proporcionar un proceso general más fá-

cilmente controlable. Esta relación de reductor se ha comprobado que se encuentra en la gama preferida de 1,0 a 2,0/1.

Según los datos anteriormente indicados, una relación de reductor de 1,57/1 y 1,06/1 ocurre en el proceso de la presente invención cuando se utilizan fuel-oil y carbón como fuentes externas de combustible, respectivamente. A este respecto, se comprenderá que los datos anteriores se calculan por el análisis publicado que se cree que representa la proporción óptima de  $H_2/CO$  que puede producirse en los gasificadores conocidos para un aceite pesado típico y un carbón típico con elevado contenido de cenizas.

Se necesita una relación preferida entre reductor y oxidante para controlar el contenido de carbono de la partícula final metalizada y proporcionar un gas reductor rico que sea crítico para la reducción eficaz de wustita en hierro metálico en la última fase de la reducción del horno de eje. En general, el aumento de la relación entre reductor y oxidante, dará lugar a aumentos similares en la calidad o riqueza del gas reductor y el contenido de carbono del hierro metalizado. Un gas reductor con una relación reductor/oxidante de aproximadamente 9/1 dará como resultado un contenido de carbono de aproximadamente 0 impartiendo al mismo tiempo al gas reductor una calidad de riqueza suficiente para transformar eficientemente la wustita en hierro metálico. Aunque una relación entre reductor y oxidante inferior a 9/1 reducirá el mineral de hierro a hierro metálico, es evidente que la wustita debe exponerse a una cantidad de dicho gas para obtenerse la citada reducción y por consiguiente queda afectada negativamente la eficacia del horno. Por otra parte, es conveniente proporcionar cantidades residuales de  $H_2O$  y  $CO_2$  a los reducto-

res en el gas reductor y una relación equilibrada entre uno y otro para impedir que ocurran dentro del horno de eje vertical reacciones de sustitución aguas abajo. La reacción de sustitución, al ser de naturaleza exotérmica, puede entre otras cosas elevar la temperatura del gas reductor para producir amontonamiento o adhesión entre las bolas. En las composiciones gaseosas anteriormente mencionadas, se presenta una relación de reductor de 9,06/1 y 8,91/1 en el gas reductor producido por fuel-oil y carbón, respectivamente.

5.

10.

Los criterios anteriormente mencionados, establecen un equilibrio de las sensibilidades térmicas que ocurren por las reacciones metalizantes endotérmicas-exotérmicas, dentro del horno de eje con el fin de impedir el arracimamiento o adhesión de las partículas en bolas. Con las sensibilidades

15.

térmicas así equilibradas, el factor de control que produce la velocidad más elevada de reducción impidiendo al mismo tiempo la adhesión o arracimamiento de las bolas es la temperatura del gas reductor en la entrada del horno del eje. Se ha

20.

determinado que esta temperatura se encuentra dentro de la gama de 704 a 816°C y preferentemente a una temperatura de unos 260°C.

25.

Una vez definidas las muchas variables que deben ser controladas para producir un gas reductor de gran calidad, una breve revisión de la técnica anterior conocida, puede llevar a una mejor apreciación de la presente invención. Como puede verificarse con los datos anteriores, las facilidades gasificadoras conocidas que se cree que funcionan a su máxima eficiencia para producir la más elevada proporción posible de H<sub>2</sub>, como mucho proporcionan unas relaciones de reductor de

30.

0,6-0,8/1, cuando la fuente exterior de combustible utilizada

- es carbón y 0,8-1,1/1 cuando la fuente exterior de combustible utilizado es fuel-oil. Si se introdujera en el horno de eje un gas reductor con relaciones de reductor caracterizadas por ser inferiores a 1, a una temperatura de entrada de 760°C,
5. predominarían una reacción exotérmica. Suponiendo que esta reacción fuese uniforme en toda la sección transversal del horno, ocurriría la adhesión entre sí de las bolas. Este gas reductor tendría, pues, que introducirse a una menor temperatura y esto aumenta sustancialmente el tiempo que este gas debe
10. estar en contacto con las bolas para reducir las a hierro metálico. Por consiguiente debe suministrarse una cantidad mayor de gas durante un tiempo más prolongado para producir un producto final metalizado adecuado y la eficiencia del horno de eje se reduce significativamente.
15. Se cree que no existen otros procesos conocidos que mejoren la relación de reductor para producir un gas reductor adecuado según los anteriores criterios, aparte del proceso que aquí se expone. Así, si se añadiera vapor al recipiente de reacción del gasificador y se supusiera que el gas permanecía dentro del gasificador un tiempo suficiente para producir
20. una reacción de sustitución agua-gas hasta el equilibrio, ocurriría una importante reducción en la temperatura de funcionamiento del recipiente dando lugar a una gasificación incompleta. Si se añadiera vapor en un reactor aguas abajo del gasificador, tampoco se obtendría una relación apropiada de reductor
25. debido a que el gas reaccionado no pasaría a través de este reactor. Finalmente, si se calentara la mezcla de gas procedente del humidificador sin reaccionar y se introdujera en el horno de reacción, ocurriría dentro del horno la reacción de
30. sustitución agua-gas. La naturaleza exotérmica de la reacción

5. substitución dentro del horno producirá un aumento de la temperatura del gas de 33,3 a 36°C cuando se utiliza fuel-oil como fuente de combustible y de 41,6 a 44,4°C cuando se utiliza carbón como fuente de combustible y esto, por sí mismo, podría producir sinterizado. Es importante observar que la disposición de busa y tobera del horno introduce gas reductor radialmente hacia dentro y dado que debe transcurrir un tiempo definido para establecer el equilibrio de la reacción, es muy probable que estas reacciones ocurran en ciertas zonas del

10. horno para producir un calentamiento heterogeneamente totalizado de las bolas dentro del horno.

Según la presente invención, el exceso de CO en la mezcla gaseosa reacciona con una cantidad predeterminada de vapor exteriormente al horno y a una temperatura aproximadamente igual a la temperatura de entrada del horno, produciendo un gas reductor de composición preferida. El gas reductor no tiene que ser calentado antes de la introducción al horno de eje vertical. Es pues un aspecto de la presente invención que se ha comprobado que puede obtenerse un gas reductor de

15. composición preferida dejando que ocurra una reacción de sustitución agua-gas en un reactor a una temperatura muy superior, a la temperatura 316 - 427°C, a la que han sido utilizados anteriormente dichos reactores para producir una cantidad máxima de H<sub>2</sub>. Otro aspecto de la invención reside en la ausencia de reacciones de sustitución agua-gas dentro del horno

20. de eje, ya que tales reacciones han ocurrido ya exteriormente al horno hasta alcanzar el equilibrio. Esto sucede porque la relación entre el vapor y el CO<sub>2</sub> en la mezcla de gas antes de reaccionar es mayor aguas arriba del reactor que aguas abajo del mismo o dentro del horno de eje. De esta forma, la rela-

25. 30.

ción de oxidante del gas reductor se detremina por el vapor suministrado a la mezcla de gas que puede regularse fácilmente para proporcionar un control óptimo del proceso de reducción. Otro aspecto de la presente invención es el de la eficiencia obtenida con la utilización de las sensibilidades térmicas que se derivan de la reacción exotérmica dentro del reactor de sustitución agua-gas. Así, el calor producido dentro del reactor permite que se caliente la mezcla gaseosa procedente del humidificador a algo menos que la temperatura deseada de entrada al horno y a continuación se pase a través del reactor de sustitución catalítica de agua-gas en el que la reacción de sustitución hará que el gas se caliente aún más hasta la temperatura del horno. De esta forma se ha definido un proceso económico para la reducción directa del mineral de hierro. Es evidente que pueden introducirse muchas modificaciones en dichos procesos sin apartarse por ello del ámbito o fundamento de la invención. Por ejemplo, se puede eliminar del proceso el humidificador 50, controlando el contenido de vapor que pasa a través de la instalación 40 para la eliminación del  $\text{CO}_2$  y sin embargo reformar la mezcla de gas en el calentador 60 para producir una composición preferida de gas reductor. De igual modo, si bien se ha demostrado que el gas tipo reductor en el calentador se introduce en el conducto de entrada 35 que comunica con la instalación de retirada del  $\text{CO}_2$ , es evidente que dicho gas puede introducirse en el sistema en cualquier punto aguas abajo del horno de eje 10 y aguas arriba de la instalación de eliminación del  $\text{CO}_2$ . Mi intención es la de incluir todas esas modificaciones en la presente invención siempre que entren dentro del ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

5. La esencia de la invención es, pues, la de proporcionar en un sistema de reducción directa de mineral de hierro con el uso de combustibles externos, líquidos o sólidos, para producir un gas tipo reductor, un proceso económico que se alcanza recirculando el gas reaccionado y reformándolo con dicho gas tipo reductor para producir un gas reductor de una composición preferida.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en  
15. Norteamérica, con fecha 26 de diciembre de 1.973, bajo el número 427.54L, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:  
20. PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR OXIDO DE HIERRO EN ESPONJA DE HIERRO METALICA CON COMBUSTIBLES LIQUIDOS O SOLIDOS; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1.- Procedimiento para reducir óxido de hierro en esponja de hierro metálica con combustibles líquidos o sólidos, en el que se alimentan partículas de óxido de hierro a un primer extremo de un horno de reducción y se retiran como hierro sustancialmente metálico por el extremo opuesto de dicho horno, retirada del primer extremo mencionado y se saca como una corriente de gas reaccionado por una salida del horno  
30. junto a la primera al primer extremo mencionado, caracteri-

zado porque comprende los pasos de: producir una corriente de gas tipo reductor en una estación gasificadora de líquidos o sólidos; pasar al menos dicha corriente de gas reaccionado a través de una instalación enfriadora, depuradora; pasar dicha corriente de gas tipo reductor y la corriente de gas reaccionado limpio y frío a través de una instalación de eliminación del  $\text{CO}_2$  para producir una mezcla de gas compuesta principalmente por reductores definidos como  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ , con cantidades residuales de oxidantes definidos como  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ , predominando el  $\text{H}_2\text{O}$  sobre el  $\text{CO}_2$ ; calentar la citada mezcla de gas a una temperatura predeterminada para hacer reaccionar una parte de dichos reductores de  $\text{CO}$  con una parte de los oxidantes de  $\text{H}_2\text{O}$  y producir una cantidad predeterminada de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  que transforme dicha mezcla gaseosa en un gas reductor que tenga composiciones predeterminadas de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ , y transferir el citado gas reductor a la entrada del horno.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho gas reductor de la composición gaseosa preferida se introduce directamente en la entrada de gases del citado horno sin calentar ulteriormente dicho gas.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque incluye además los pasos de: combinar las corrientes de agua arriba de la citada instalación de eliminación del  $\text{CO}_2$ ; añadir una cantidad controlada de vapor de agua a la citada mezcla de gas después de que dicha mezcla abandone la instalación de eliminación del  $\text{CO}_2$  y antes de calentarla; y mantener la mezcla calentada un tiempo suficiente dentro de un reactor a dicha temperatura predeterminada para establecer el equilibrio de la reacción entre el  $\text{CO}$  y el  $\text{H}_2\text{O}$ .

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado

porque incluye además los pasos de: hacer funcionar la instalación de eliminación del  $\text{CO}_2$  a una temperatura que elimine sustancialmente todo el  $\text{CO}_2$  de la citada mezcla gaseosa; y enfriar dicho gas reductor de composición gaseosa preferida a una temperatura deseada de la entrada del horno purgando una cantidad regulada de dicha mezcla gaseosa aguas abajo de la citada instalación de eliminación del  $\text{CO}_2$  y aguas arriba de dicho calentador e introducirla en el gas reductor de composición preferida aguas abajo del citado reactor.

5.

10.

5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la citada temperatura predeterminada del gas reductor que sale del reactor se encuentra en la gama de  $760$  a  $871^\circ\text{C}$ , y el citado gas reductor tiene una composición definida por una relación de reductor de  $\text{H}_2/\text{CO}$  dentro de la gama de  $1,0$  a  $2,0/1$  y una relación mínima entre reductor y oxidante de  $\text{H}_2 + \text{CO}/\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  de aproximadamente  $9/1$ .

15.

20.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para reducir directamente óxido de hierro en esponja de hierro metálico, comprende los pasos de: cargar las partículas de óxido de hierro a través del extremo superior de un horno vertical de reducción y retirarlas como hierro sustancialmente metálico por el extremo del fondo de dicho horno; introducir un gas reductor de composición preferida en el citado horno a través de una entrada de gas alejada del citado extremo superior del horno y retirarla como gas reaccionado por una salida adyacente al extremo superior del horno; hacer pasar el gas reaccionado a través de una instalación enfriadora-depuradora; producir una corriente complementaria de gas tipo reductor en una instalación gasificadora de líquidos o sólidos; combinar dicho gas reaccionado, frío y limpio,

25.

30.

5. con la corriente complementaria de gas para producir una primera mezcla de gas; pasar la citada primera mezcla de gas a través de una instalación de eliminación de  $\text{CO}_2$  para producir una segunda mezcla de gas; añadir una cantidad controlada de vapor de agua a la segunda mezcla de gas en un humidificador para producir una tercera mezcla de gas compuesta principalmente por reductores definidos como  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$  con cantidades residuales de oxidantes definidos como  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ , predominando el  $\text{H}_2\text{O}$  sobre el  $\text{CO}_2$ ; calentar la tercera mezcla de gas a una primera temperatura; mantener la tercera mezcla de gas durante un tiempo predeterminado dentro de un reactor para elevar la tercera mezcla gaseosa hasta una segunda temperatura y reaccionar hasta aproximadamente el equilibrio una porción de dichos reductores de  $\text{CO}$  con una porción de dichos oxidantes de  $\text{H}_2\text{O}$  para transformar la tercera mezcla de gas en un gas reductor que tenga composiciones predeterminadas de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ ; y transferir el gas reductor a la entrada del citado horno.

10. 15. 20. 25. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque incluye además los pasos de: hacer funcionar la instalación de eliminación de  $\text{CO}_2$  a una temperatura que elimine sustancialmente dichos oxidantes de  $\text{CO}_2$  de la primera mezcla gaseosa; y controlar la segunda temperatura por el calor suministrado al citado calentador y el vapor de agua suministrado al humidificador a una temperatura aproximadamente igual a la temperatura deseada del gas reductor en la entrada de dicho horno.

30. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la temperatura predeterminada del gas reductor que sale del reactor se encuentra en la gama de  $760$  a  $871^\circ\text{C}$ , la

5. temperatura del gas reductor que entra en el horno se encuentra en la gama de 704 a 816°C, y el citado gas reductor tiene una composición definida por la relación de reductor de  $H_2/CO$  dentro de la gama de 1,0 a 2,0/1 y una relación mínima entre reductor y oxidante de  $H_2 + CO/H_2O + CO_2$  de aproximadamente 9/1.

10. 9.- Procedimiento para reducir óxido de hierro en esponja de hierro metálica con combustibles líquidos o sólidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

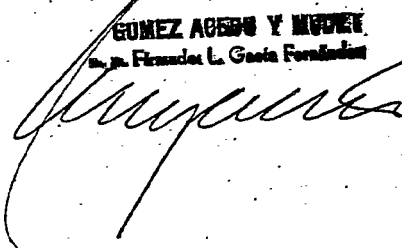
Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

26 AGO. 1976

MIDREX CORPORATION.-

GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ  
Ingenieros de Minas y Geología



ESCALA  
VARIA

NOV 9 1975

INSTRUMENTAL  
P. P. E. S. S. S.

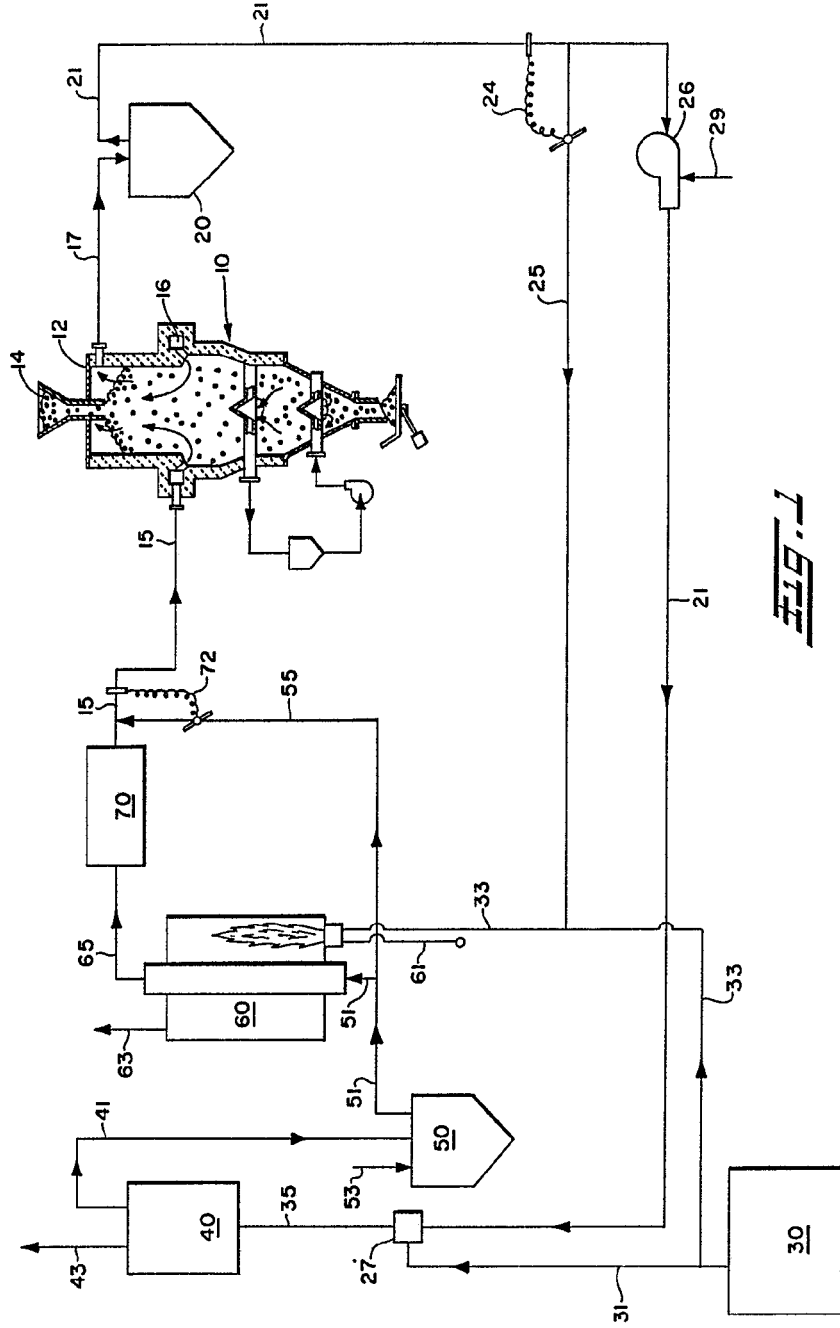
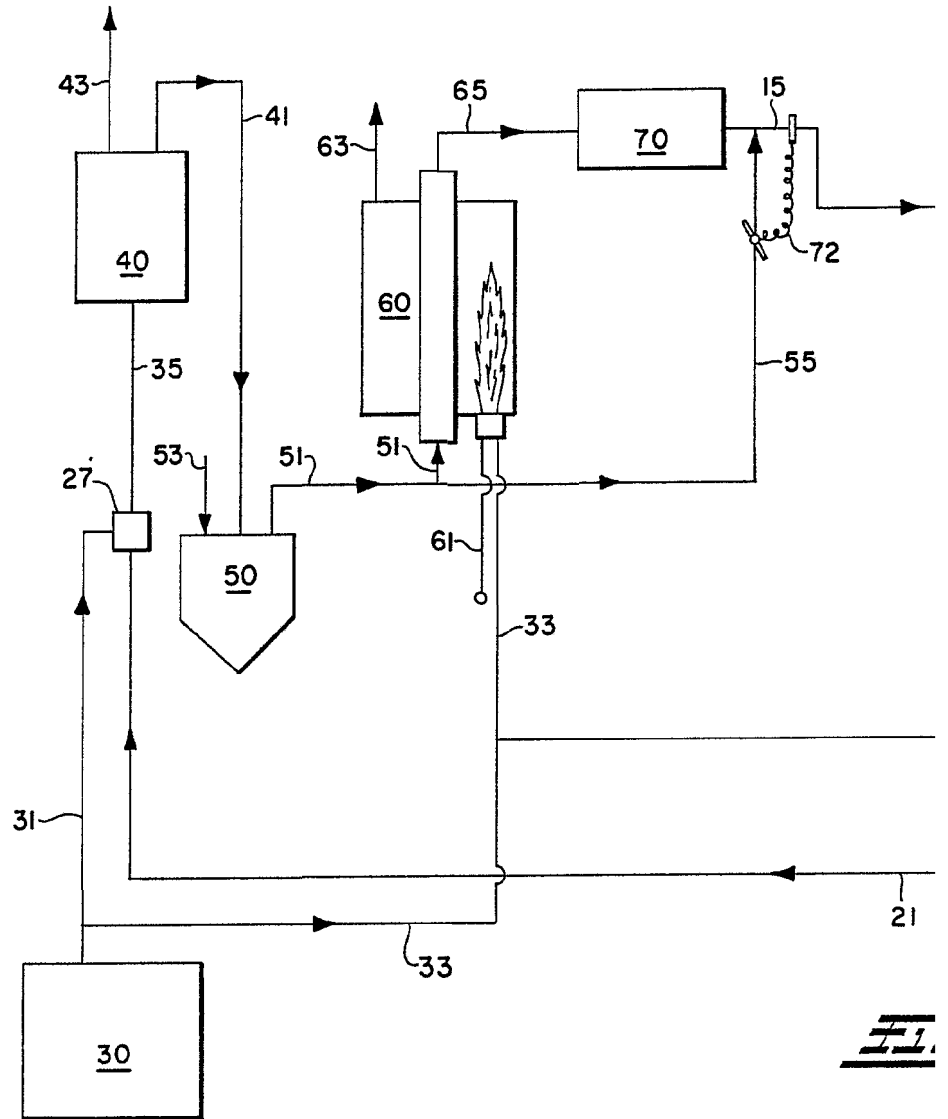
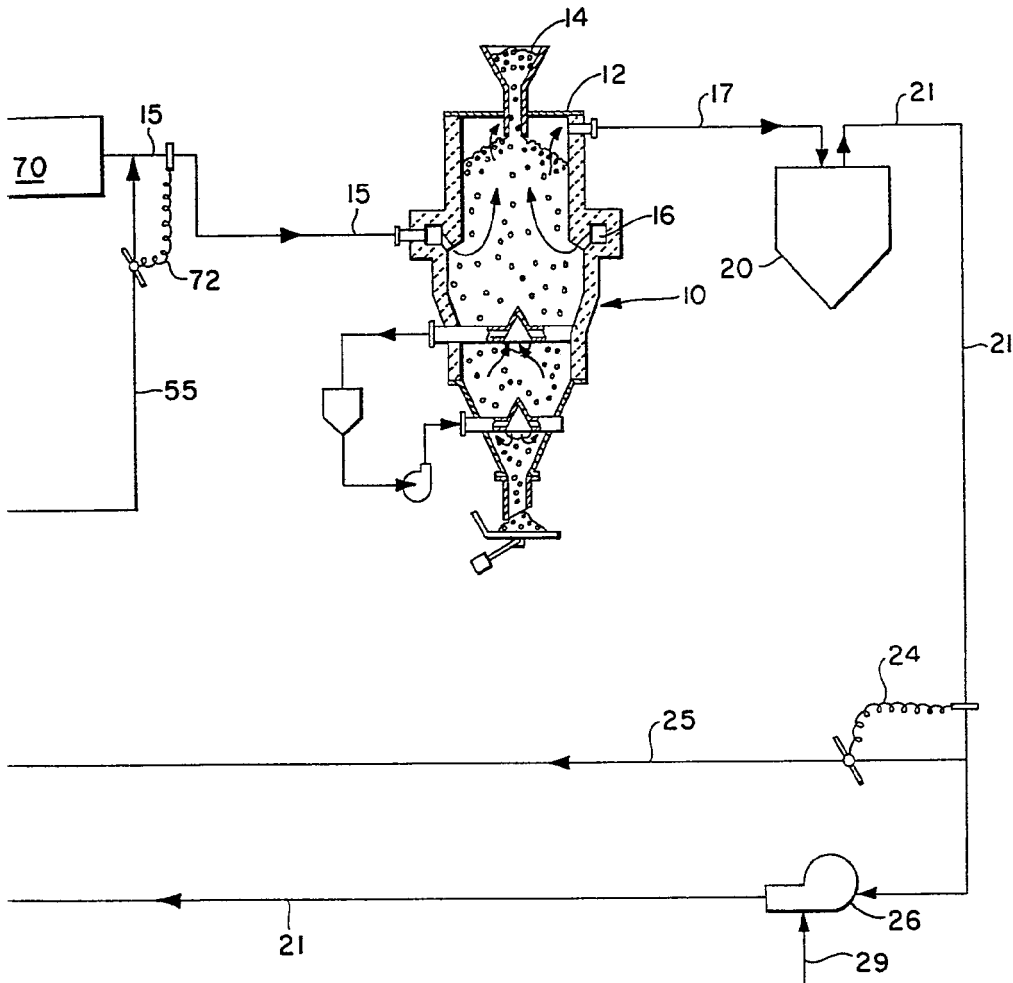


FIG. 1





RECIBIDA  
VALI...

**FIG. 1**

ABR. 1975  
[Signature]