

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 999**

51 Int. Cl.:

C21B 3/04 (2006.01)

C21B 3/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.11.2014 PCT/EP2014/075771**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.06.2015 WO15078951**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2014 E 14803132 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3074540**

54 Título: **Método para procesar escoria de desulfuración**

30 Prioridad:

28.11.2013 DE 102013113197

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

25.11.2020

73 Titular/es:

VOESTALPINE STAHL GMBH (100.0%)

Voest-Alpine-Strasse 3

4020 Linz, AT

72 Inventor/es:

PILZ, KARL;

FRITZ, BERTRAM;

ANTREKOWITSCH, JÜRGEN y

SCHNEEBERGER, GERALD

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 795 999 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para procesar escoria de desulfuración

[0001] La invención se refiere a un método para procesar escoria de desulfuración según el preámbulo de la reivindicación 1.

5 [0002] El arrabio, tal como se obtiene en el alto horno, generalmente contiene de 0,03% a 0,2% de azufre. No se desean estos contenidos de azufre por lo que se reducen esencialmente mediante diversos procesos de desulfuración antes del procesamiento posterior, dependiendo del uso previsto del acero que se producirá a partir del arrabio. Durante esta desulfuración de arrabio se producen grandes cantidades de escoria que contiene azufre que, debido a la mezcla con
10 arrabio, contiene una cantidad considerable de hierro durante el proceso de descorificado. La producción de escoria de desulfuración que contiene hierro gastado de la desulfuración de arrabio de un alto horno grande con una producción diaria de 10.000 t de arrabio es de unas 300 t al día. La recuperación del hierro de la escoria, en este caso, es muy laboriosa y relativamente cara. Dado que no se pueden depositar sin más grandes cantidades de escorias que contengan sulfuro, se conoce, por ejemplo, de 38 37 249 A1, un método de tratamiento con química húmeda. Una desventaja en este caso es que estos procesos son muy caros.

15 [0003] De EP 0 627 012 B1 se conoce un método para desulfurar hierro fundido, en donde la escoria de desulfuración y las impurezas causadas por las materias primas se llevan a una temperatura de 1400 °C a 1800 °C en un horno de cuba baja basculante o un horno eléctrico u horno de cuchara adaptado correspondiente mediante calentamiento por resistencia de la escoria por medio de electrodos sumergidos en la escoria, y el hierro fundido que contiene azufre se desulfura con esta escoria líquida y se vierte de forma discontinua o continua por debajo de la escoria de desulfuración, en donde la
20 relación de hierro fundido a escoria no puede exceder de un valor de 10:1 y la escoria de desulfuración se regenera de forma continua o discontinua. En este caso, [la retirada de] el azufre de la escoria de desulfuración debe realizarse por medio de aire, oxígeno, agua o vapor de agua, óxido de hierro, mineral de hierro o mineral de manganeso.

[0004] De AT 406 689 B se conoce un método para regenerar escoria de desulfuración, en donde arrabio líquido y escoria de desulfuración líquida entran en contacto en un recipiente de tratamiento y el arrabio líquido se desulfura, el arrabio
25 líquido desulfurado se vierte esencialmente desde el recipiente de tratamiento, en donde toda la escoria de desulfuración permanece líquida en el recipiente de tratamiento, la escoria líquida de desulfuración se regenera mediante el tratamiento con agentes oxidantes gaseosos y el SO₂ así formado se retira de la escoria de desulfuración, y el gas de escape que contiene SO₂ se puede evacuar utilizando una campana de inmersión ahorrando gastos y evitando el impacto medioambiental.

30 [0005] De FR 2297914 se conoce un método para desulfurar arrabio.

[0006] FR 1.066.261 se refiere a un método por el que una masa fundida debe desulfurarse mediante un proceso de insuflación de gas.

[0007] De JP 2013189688A se conoce un método para retirar azufre de una escoria de desulfuración para utilizar la escoria de desulfuración de un proceso de desulfuración de hierro líquido de tipo reciclado.

35 [0008] Aquí, a una temperatura entre 1100 y 1400 grados Celsius, la relación de CO a CO₂ en la atmósfera se ajusta de modo que se alcance una determinada presión parcial de oxígeno. Como resultado, el SO_x se retira en forma gaseosa. La escoria desulfurada de esta manera debe reciclarse como fuente de cal.

[0009] En la preparación de escoria de desulfuración se producen tres fracciones, escoria gruesa, el llamado hierro agrio con 10 mm a 250 mm y hierro fino con 0 mm a 10 mm. El hierro grueso se vende a acerías eléctricas, el hierro agrio se
40 devuelve a los altos hornos, en donde parte del hierro fino se lleva a la planta de sinterización de mineral de hierro.

[0010] Sin embargo, esta manera de proceder habitual en las acerías devuelve de nuevo gran parte del azufre al proceso, lo que de hecho debe evitarse. En particular, se devuelven cantidades muy considerables de azufre en la producción de arrabio mediante la reutilización de la escoria. Una desventaja aquí es que no hay un colector en todo el ciclo del proceso para desechar selectivamente el azufre.

45 [0011] En total, en toda Europa se utilizan cantidades parciales de escorias de desulfuración en las plantas de sinterización o, por ejemplo, se emplean como vertedero o barreras acústicas, pero se sigue desechando una alta proporción como se indica, por ejemplo, en el IRC Reference Report Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production de marzo de 2012.

[0012] Es tarea de la invención proporcionar un método para tratar escorias de desulfuración con el que se eviten
50 problemas de vertidos, donde la desulfuración se lleve a cabo de forma más económica en general y no se forme ninguna circulación de azufre en la producción de arrabio.

[0013] La tarea se resuelve con un método con las características de la reivindicación 1. Se señalan desarrollos ventajosos en las reivindicaciones dependientes.

5 [0014] Según la invención, se ha comprobado que la reutilización de la escoria en el proceso de arrabio, debido a su alto contenido en hierro es, no obstante, económica y técnicamente significativa si el azufre se puede eliminar de la escoria en la mayor medida posible. Con este fin, se ha descubierto según la invención que la fuerte unión del azufre en la escoria debe romperse principalmente como sulfuro de calcio. Según la invención, esto solo se logra en una ventana de proceso relativamente estrecha porque solo dentro de esta ventana de proceso el azufre, que está muy fuertemente unido a la escoria, puede liberarse casi completamente de nuevo en forma gaseosa. Los procesos de tostación conocidos no son adecuados aquí debido a la alta temperatura del proceso requerida en el proceso según la invención.

10 [0015] Es ventajoso aquí que, por un lado, la escoria pueda reutilizarse en el proceso de alto horno con el fin de hacer un uso razonable de su considerable proporción de hierro pero, por otro lado, el azufre se expulsa de la escoria de modo tan fiable que el gas de tostación formado puede utilizarse para la producción de ácido sulfúrico, que también tiene una gran importancia técnica y para el que hay una demanda correspondiente.

[0016] La invención se explica a modo de ejemplo mediante un dibujo. En este muestran:

15 Figura 1: el flujo del proceso;
 Figura 2: la relación entre la liberación de CO y SO₂;
 Figura 3: el efecto de la adición de cal viva en el punto de fundición de la escoria.

20 [0017] Según la invención, la escoria de desulfuración se calienta a temperaturas superiores a 1400 °C. A temperaturas de desulfuración más bajas, la manipulación del material se complica significativamente por la aglomeración. Según la invención, el proceso se lleva a cabo en una unidad que permite suficiente turbulencia y, por lo tanto, una mezcla, en particular en un denominado convertidor giratorio (TBRC-Top Blown Rotary Converter) o un horno giratorio corto. En este caso, se utiliza una atmósfera oxidante y el azufre se libera como gas de tostación SO₂. Para poder operar el quemador del convertidor giratorio independientemente de la necesidad de oxígeno del proceso de tostación, el oxígeno después de la reacción se puede suministrar a través de su propia lanza.

25 [0018] Según la invención, la escoria se procesa hasta que ya no se libere más gas de tostación SO₂, asegurando una buena homogeneización mediante el convertidor giratorio. El valor λ del quemador se ajusta preferiblemente a 1,3-1,6, preferiblemente a 1,4-1,5, cuando la escoria se funde. El exceso de oxígeno es necesario para convertir rápidamente en CO y CO₂ el carbono que está contenido en la fracción de arrabio de la escoria. De lo contrario, el arrabio que tiene un punto de fusión bajo debido al carbono presente (punto de fusión según el diagrama hierro-carbono de aproximadamente
 30 1200 °C) precipita rápidamente como un régulo de hierro y forma una fase separada. Para la tostación real (liberación del azufre como SO₂ unido en la escoria) el valor λ del quemador se ajusta preferiblemente en > 2,0 para garantizar un exceso suficiente de oxígeno.

[0019] El valor λ óptimo del proceso se puede ajustar mediante los componentes del gas de escape CO y SO₂ o bien su proporción en el gas de escape. Además, el tiempo de cambio puede determinarse por la disminución de la concentración de CO y el aumento de la concentración de SO₂, y en consecuencia el valor λ también puede cambiarse.
 35

[0020] De forma ventajosa, para controlar el proceso se puede utilizar una medición convencional de gases de escape o un análisis de gases de escape para optimizar el control.

[0021] La unidad utilizada según la invención permite aquí una carga óptima y sencilla, en donde, si es necesario, la mezcla de escoria líquida puede mejorarse de modo que se aumente la turbulencia mediante un movimiento de rotación más potente.
 40

[0022] En una forma de realización preferida, la escoria se suministra a la unidad no en estado frío sino con el calor residual más alto posible para acelerar la liberación de los gases.

[0023] Además, en particular al utilizar un TBRC, es posible procesar cargas relativamente pequeñas en donde tanto el exceso de aire como también el suministro de calor a través del quemador de oxígeno/gas natural se pueden ajustar de manera óptima.
 45

[0024] Para mantener líquida la escoria y garantizar una sangría fundida se añadirá, según la invención, hasta un 20% de cal viva a la unidad o a la escoria en la unidad.

[0025] La mezcla necesaria se puede tomar de la Figura 3, dependiendo de la composición de la escoria. El gas de escape que contiene CO formado se quema posteriormente, en donde el gas de escape que contiene un alto nivel de SO₂ se suministra a continuación a la producción de ácido sulfúrico de una manera conocida.
 50

[0026] En un ejemplo de realización según la invención, la escoria de desulfuración con los dispositivos de transporte 1 correspondientes pasa a un foso de escoriado 2 en el que la escoria de desulfuración se almacena en estado caliente.

5 Por medio de un sistema de grúa correspondiente (no mostrado), la escoria también se preclasifica siempre por medio de una cinta transportadora 3 sobre una rejilla caliente. Desde la rejilla caliente 4 la escoria pasa a una tolva de pesaje 5 y de la tolva de pesaje 5 al convertidor giratorio 6. A través de otra tolva de pesaje 7, que contiene cal viva, la cal viva correspondiente puede cargarse en el convertidor giratorio. En el convertidor giratorio, la escoria se trata con la cal viva a más de 1400 °C, en particular 1450 °C, durante 0,5 a 2 horas, dependiendo del momento en que se complete la liberación del gas de tostación de SO₂. El valor λ del quemador se ajusta preferiblemente a 1,4-1,5, cuando la escoria se funde. El exceso de oxígeno es necesario para convertir rápidamente en CO y CO₂ el carbono que está contenido en la fracción de arrabio de la escoria. De lo contrario, el arrabio que tiene un punto de fusión bajo debido al carbono presente (punto de fusión según el diagrama hierro-carbono de aproximadamente 1200 °C) se deposita rápidamente como un régulo de hierro y forma una fase separada. Para la tostación real (liberación del azufre como SO₂ unido en la escoria) el valor λ del quemador se ajusta preferiblemente en $> 2,0$ para garantizar un exceso suficiente de oxígeno. Posteriormente, se realiza la sangría, en donde la escoria sangrada se suministra mediante cubos 8 de escoria a otro foso de escoriado 9, y pasa del foso de escoriado 9 a una preparación de escoria 10 en la que la escoria se subdivide en la fracción > 10 mm (hierro agrio) y en una fracción < 10 mm (hierro fino). En este caso, el hierro agrio se utiliza para su posterior procesamiento en el alto horno, mientras que el hierro fino se suministra a la planta de sinterización.

[0027] El gas de tostación va del convertidor giratorio a un dispositivo de postcombustión 11 y se quema posteriormente en este dispositivo de postcombustión, luego preferiblemente se enfría a alrededor de 400 °C a 500 °C y se desempolva y suministra a la planta de ácido sulfúrico 12.

20 [0028] En el proceso según la invención, es ventajoso que la escoria de desulfuración se desulfure y este azufre se reutilice como ácido sulfúrico. Como resultado, el azufre de la producción de arrabio puede desecharse.

[0029] Una escoria tratada según la invención tiene un contenido de azufre asegurado de menos del 0,1% en masa, generalmente incluso $< 0,01\%$ en masa, basado en el peso de la escoria, y por lo tanto, cuando se vuelve a la producción de arrabio, proporciona una carga de azufre que es insignificante.

25 [0030] Además, este método es particularmente ventajoso sobre todo para una planta metalúrgica integrada ya que, además de para la desulfuración, el hierro también puede reutilizarse por completo internamente y suministrarse directamente a la producción de arrabio.

[0031] Además, se pueden evitar vertederos y almacenes intermedios que son muy caros, en donde un aspecto es que el aporte de azufre en la producción de arrabio se reduce significativamente. A través de la producción de ácido sulfúrico, se logra un colector de azufre en el circuito interno. El ácido sulfúrico producido aquí es un valioso subproducto.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para tratar escoria de desulfuración, en donde la escoria de desulfuración de la desulfuración de arrabio se suministra a una unidad adecuada licuando la escoria de desulfuración al menos a 1400 °C, en donde la unidad asegura una mezcla y el tratamiento en la unidad se lleva a cabo en condiciones de oxidación, en donde el SO₂ formado se recoge del gas de tostación y se suministra para su posterior utilización, en donde se añade cal viva a la escoria de desulfuración en la unidad (6), en donde el valor λ del quemador se ajusta a 1,3-1,6 cuando la escoria se funde, y el valor λ del quemador se ajusta a $> 2,0$ para la tostación real con el fin de liberar el azufre unido a la escoria como SO₂, en donde se añade hasta un 20% de cal viva.
- 10 2. Método según la reivindicación 1 caracterizado por que, junto con el SO₂ del gas de tostación, además la escoria tratada también se separa y se devuelve a la producción de arrabio.
3. Método según la reivindicación 1 caracterizado por que la escoria tratada con un contenido de azufre de menos de 0,1% en masa se devuelve a la producción de arrabio.
4. Método según la reivindicación 1 caracterizado por que la escoria se trata a más de 1400 °C.
- 15 5. Método según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que se utiliza como unidad un convertidor giratorio, como por ejemplo un Top Blown Rotary Converter o TBRC para abreviar.
6. Método según la reivindicación 5 caracterizado por que el oxígeno después de la reacción en el convertidor giratorio se suministra a través de su propia lanza para poder operar el quemador del convertidor giratorio independientemente de la necesidad de oxígeno del proceso de tostación.
- 20 7. Método según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el gas de tostación extraído que contiene SO₂ y CO se somete a postcombustión con enfriamiento y desempolvado.
8. Método según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el gas de tostación que contiene SO₂ se suministra a una planta de ácido sulfúrico.
- 25 9. Método según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que, sobre la base de la relación de los componentes de gas de escape CO y SO₂ en el gas de escape durante la fundición de la escoria y durante la tostación, se ajusta el λ óptimo del proceso o del tiempo de cambio de fundición a tostación, en donde el valor λ del quemador durante la fundición de la escoria se ajusta a 1,3-1,6, en donde el valor λ aumenta al valor para la tostación > 2 cuando la concentración de CO disminuye durante la fundición y cuando la concentración de SO₂ aumenta.
10. Método según la reivindicación 3 caracterizado por que la escoria tratada con un contenido de azufre de menos de 0,01% en masa se devuelve a la producción de arrabio.
- 30 11. Método según la reivindicación 4 caracterizado por que la escoria se trata a más de 1450 °C.
12. Método según la reivindicación 1 caracterizado por que el valor λ del quemador se ajusta a 1,4 a 1,5 cuando la escoria se funde, y el valor λ del quemador se ajusta a $> 2,0$ para la tostación real para liberar el azufre como SO₂ unido a la escoria.

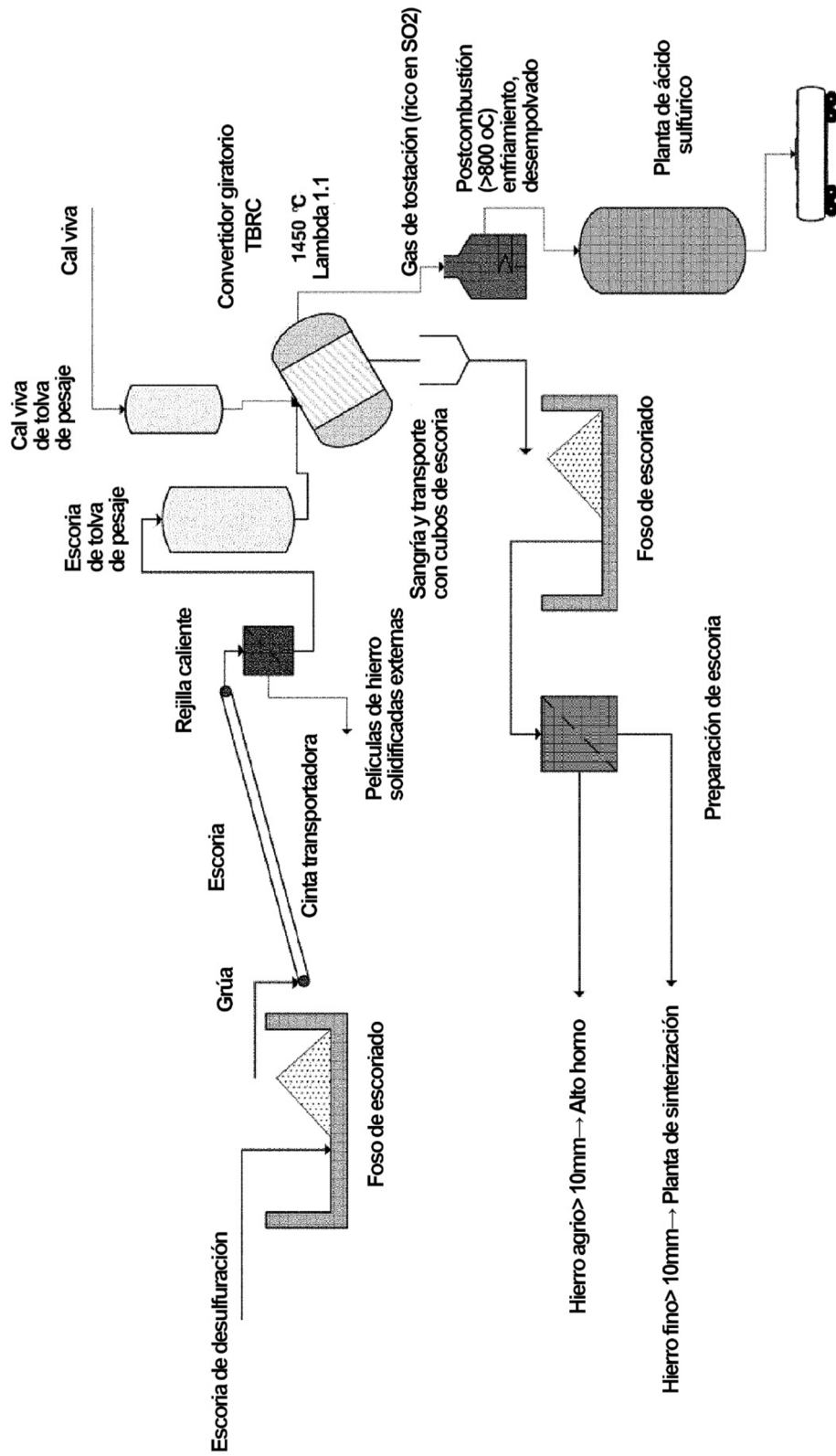


Fig. 1

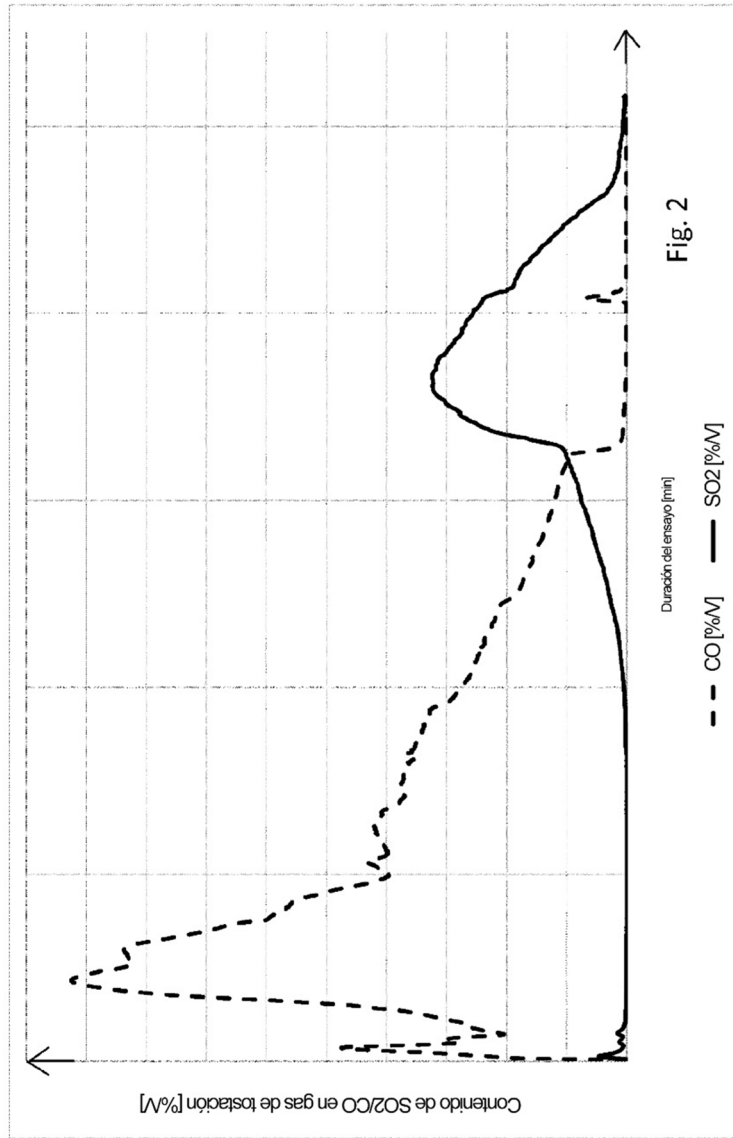


Fig. 2

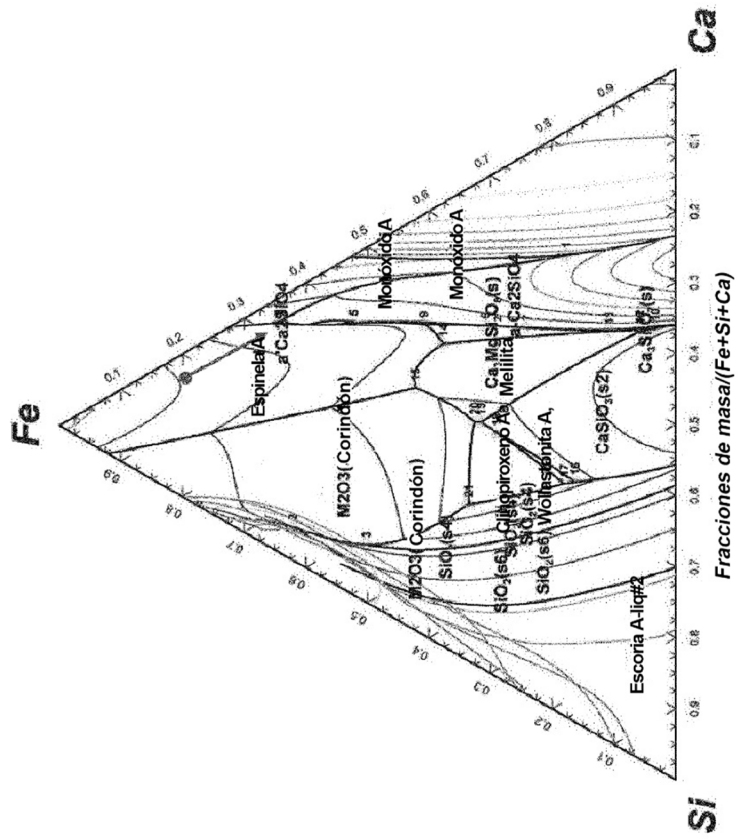


Fig. 3