

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 733**

51 Int. Cl.:

**C22B 1/24** (2006.01)

**C22B 1/244** (2006.01)

**C22B 1/245** (2006.01)

**C22B 1/248** (2006.01)

**C22B 7/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2011 PCT/EP2011/003291**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.01.2012 WO12010254**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2011 E 11737892 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 2596139**

54 Título: **Formación de briquetas de cascarilla de laminado**

30 Prioridad:

**21.07.2010 DE 102010031888**

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

**23.04.2018**

73 Titular/es:

**RHM ROHSTOFF-HANDELSGESELLSCHAFT  
MBH (100.0%)  
Rheinstrasse 141  
45478 Mühlheim a. d. Ruhr, DE**

72 Inventor/es:

**MEYNERTS, UDO;  
SEABRA DA ROCHA, SAULO, HENRIQUE y  
MAURER, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 664 733 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

Formación de briquetas de cascarilla de laminado

La invención se refiere un procedimiento para la aglomeración de sustancias residuales que contienen óxido de hierro.

5 Durante la generación de acero se producen diferentes sustancias residuales que contienen frecuentemente cantidades significativas de sustancias valiosas, principalmente hierro en forma de óxidos de hierro. Tales sustancias residuales que contienen hierro son, por ejemplo, polvos de filtrado obtenidos en acerías y altos hornos, lodos provenientes de sistemas de purificación de gas y, principalmente, cascarilla o cascarilla de laminado. Estos son desechos de material sobre la superficie del metal que surgen durante el tratamiento del metal, los cuales pueden atribuirse a la acción de oxígeno a altas temperaturas. La cascarilla de laminado, por ejemplo, son capas de oxidación que se presentan al laminar y forjar el acero, así como al estirar alambre. Desechos similares también se presentan en procedimientos continuos de fundición. La capa de cascarilla es desventajosa para el procedimiento de laminado por lo cual habitualmente se elimina con ayuda de un chorro de agua a alta presión. El agua residual que contiene la cascarilla de laminado en forma de granos finos se recoge por debajo de la caja de laminación, en la fosa para cascarilla, en la cual se asienta un lodo que contiene, no obstante, además del óxido de metal y agua, otras impurezas, principalmente en forma de grasas y aceites.

La cascarilla o la cascarilla de laminado tienen casi siempre un contenido de hierro de aproximadamente el 70 %, el cual es una mezcla de diferentes óxidos de hierro en forma de FeO (60 a 66 %), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (30 a 34 %) y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 a 5 %). Además, se encuentran contenidos contenidas cantidades pequeñas de óxidos de metales no ferrosos y dióxido de silicio.

En Alemania, en la producción de acero se presentan en promedio 56,2 kg de residuos por tonelada de acero crudo. En el caso de la producción por la ruta de oxígeno se presentan 61,2 kg por tonelada de acero crudo, mientras que por la ruta de horno de arco voltaico eléctrico se presentan 37,6 kg por tonelada de acero crudo (Institut für Baustoff-Forschung FEhS, 2005). Las sustancias residuales tienen la siguiente composición:

25

Ruta	Alto horno	Arco voltaico eléctrico
Residuos en total	61,2 kg/t <sub>acero crudo</sub>	37,6 kg/t <sub>acero crudo</sub>
Polvos de filtro	39,9 kg/t <sub>acero crudo</sub>	20,7 kg/t <sub>acero crudo</sub>
Lodos	6,1 kg/t <sub>acero crudo</sub>	---
Cascarilla	10,9 kg/t <sub>acero crudo</sub>	10,5 kg/t <sub>acero crudo</sub>
Lodo de cascarilla de laminado	4,3 kg/t <sub>acero crudo</sub>	6,5 kg/t <sub>acero crudo</sub>

En el pasado, las sustancias residuales que se presentaban en la generación de acero con frecuencia se depositaban definitivamente en vertederos lo cual, sin embargo, era problemático desde un punto de vista ecológico y en relación con valores límites cada vez más estrictos para los impactos ambientales. No obstante, en el contexto del volumen de descarga definitiva (tanto por encima como por debajo de la tierra) que se limita por la legislación de remoción de residuos en Alemania, este procedimiento es solamente una solución transitoria, limitada que no se encuentra disponible a largo plazo. Además, una gran parte de la cascarilla de laminado se va a la industria del cemento. Debido al alto contenido de hierro, sin embargo, el reciclaje de sustancias residuales que contienen óxido de hierro, como la cascarilla y la cascarilla de laminado, también son de interés por razones económicas.

35 Básicamente, el reciclaje de sustancias residuales es posible en plantas de sinterización. Sin embargo, en la cascarilla de laminado se plantea el problema de que el contenido residual de aceite en las plantas de sinterización tiene que ser de menos de 0,3 % en peso, ya que de otra manera existe el riesgo de brasa latente en el filtro electrostático. Por lo tanto, la cascarilla de laminado con alto contenido residual de aceite no puede someterse a tratamiento adicional directamente en una planta de sinterización. Es posible una remoción previa de aceite en un horno de tubo giratorio, aunque sería deseable poder reintroducir directamente las sustancias residuales, al procedimiento de generación de acero.

40 Sin embargo, la reutilización directa de cascarilla de laminado en la producción de acero en el horno de arco voltaico eléctrico no es posible puesto que las partículas de óxido de hierro se descargarían arrastradas con el gas de escape o se incrementaría la cantidad de escoria, lo cual tendría un efecto desfavorable en el consumo de energía y en el ambiente. Por esta razón, se hace necesaria una aglomeración previa de las sustancias residuales en forma de

45

briquetas o de pellas, así como la adición de un soporte de carbono o de agente de reducción/aglutinante. Del estado de la técnica se conocen diferentes procedimientos para formación de briquetas de la cascarilla y de la cascarilla de laminado, por ejemplo, con ayuda de cemento (DE 23 60 595), cal apagada y melaza (EP 0 630 980 A1) o silicatos (WO 98/40523 A1). Sin embargo, se ha comprobado que las briquetas preparadas de esta manera no presentan una solidez suficiente. Sin embargo, una solidez suficiente es de alta importancia al introducir los aglomerados a un horno de arco voltaico eléctrico para que los aglomerados puedan penetrar profundamente en el procedimiento y en la masa fundida, es decir que incluso a alta temperatura los aglomerados tienen que resistir el choque de temperatura y los impactos mecánicos debidos al contacto con piezas de chatarra que no se hayan fundido, con el fin de poder lograr el baño de acero en un estado tan intacto como sea posible. Los aglomerados tienen que ser tales que penetren la capa de escoria que se encuentra sobre la superficie de la masa fundida de acero. En caso contrario, la descomposición precoz del aglomerado de vuelta al estado pulverulento conduciría a un incremento de la cantidad de polvo en el gas de escape y/o de la cantidad de escoria. Además, una alta solidez también es ventajosa para que los aglomerados resistan otras cargas, principalmente al transportarse, almacenarse e introducirse al horno de arco voltaico eléctrico. Además, los aglutinantes requeridos para la aglomeración no afectan negativamente el baño de acero ni la capa de escoria. Finalmente, debe prestarse atención a que durante la fundición de los aglomerados en lo posible no aparezcan sustancias nocivas.

Además, es ventajoso si los aglomerados presentan una alta densidad (si es posible  $> 2,2 \text{ g/cm}^3$ ) con el fin de llegar hasta la escoria y a continuación alcanzar la superficie del baño de acero. El aglomerado debe liberar sus componentes metálicos tan directamente como sea posible a la masa fundida, sobre o a la superficie.

Por la publicación US 2,865,731 también se conoce un procedimiento en el cual se usan materiales de celulosa para formar briquetas de óxido de hierro finamente distribuido que se obtiene al lavar hematita. En este caso, normalmente se emplean 12 a 18 libras americanas de fibras de celulosa por tonelada de mineral fino de óxido de hierro. Sin embargo, se ha demostrado que las briquetas preparadas de esta manera no cumplen los requisitos que tienen que cumplir los aglomerados tales como se necesitan para propósitos de reciclaje en la producción de acero con ayuda de un horno de arco voltaico eléctrico.

Por lo tanto, a partir del estado de la técnica descrito previamente, se plantea el objetivo de proporcionar un procedimiento para la generación de aglomerados de sustancias residuales que contienen óxido de hierro, con cuya ayuda pueden prepararse aglomerados que presentan una solidez tan alta que son adecuados para la reutilización en un horno de arco voltaico eléctrico.

De manera sorprendente se ha demostrado que los aglomerados de este tipo, de sustancias residuales que contienen óxido de hierro, pueden prepararse mediante un procedimiento en el cual se trituran lodos de papel y, opcionalmente, las sustancias residuales y se forman briquetas de una mezcla de las sustancias residuales secas y del lodo seco a una temperatura entre 70 y 350 °C, en cuyo caso el contenido de agua de las sustancias residuales secas y del lodo de papel seco es respectivamente de menos de 5 % en peso, y la mezcla contiene 15 a 35 % en peso de lodo de papel seco y a la mezcla se añaden rebabas de acero, virutas de fundición, partículas finas de HBI (Hot Briquetted Iron o hierro vuelto briquetas en caliente), partículas finas de DRI (Direct Reduced Iron o hierro reducido directo) y/o materiales compuestos de embalaje que contienen metal.

Al investigar diferentes aglutinantes se ha demostrado que los diferentes aglutinantes convencionales no cumplen los requisitos exigidos para ellos. Sin embargo, como particularmente adecuados han demostrado ser los lodos de papel, es decir los materiales fibrosos a base de celulosa. Sin embargo, en este caso es indispensable llevar el lodo de papel a un contenido de agua muy bajo antes de dar forma de briquetas puesto que se ha demostrado que una fracción demasiado alta de agua obstaculiza considerablemente la compactación. En el contexto de esta descripción, por lodo de papel seco o sustancias residuales secas se entienden lodos de papel y sustancias residuales con un bajo contenido de agua, de menos de 5 % en peso; por lo regular, no se requiere ni es posible la remoción completa del agua.

En condiciones de entrega, normalmente el lodo de papel presenta un contenido de agua de aproximadamente 57 % en peso. Las sustancias residuales que contienen óxido de hierro no disponen frecuentemente de un contenido aceptable de agua, principalmente cuando se trata de cascarilla o de cascarilla de laminado en las cuales el contenido de agua es en promedio de aproximadamente 5 % en peso. El lodo de papel y, opcionalmente, los materiales residuales pueden secarse, por ejemplo, a una temperatura de 85 °C durante un período de tiempo de 24 horas. En tal caso, del lodo de papel se obtiene un material en forma de flóculos que se sigue triturando. Igualmente, con frecuencia es práctica la trituración de las sustancias residuales mismas.

A la mezcla se agregan, además de sustancias residuales que contienen óxido de hierro, otros componentes que contienen metal, más precisamente rebabas de acero, virutas de fundición y/o sustancias residuales que contienen metal, provenientes de plantas de fundición, más precisamente partículas finas de HBI (Hot Briquetted Iron) o partículas finas de DRI (Direct Reduced Iron). Las partículas finas de HBI son residuos de pedazos más grandes de mineral que se someten a formación de briquetas en caliente. Igualmente pueden agregarse materiales compuestos de embalaje, principalmente materiales compuestos de embalaje que son hechos de metal y de cartón/papel. Éstos pueden ser, por ejemplo, embalaje de bebidas trituradas tales como aquellos que se conocen como Tetra Pak® o Tetra Brik®. Estos son cartón recubierto con una lámina de aluminio. Obviamente, las sustancias aditivas de este

tipo tienen que triturarse antes de la formación de briquetas y mezclarse con los otros componentes. En el caso de usar materiales compuestos de embalaje que contienen papel, el contenido de papel puede abonarse opcionalmente al contenido total de lodo de papel en la mezcla, es decir que la cantidad de lodo de papel que va a usarse se reduce de manera correspondiente. Los componentes adicionales que contienen metal pueden agregarse hasta una participación del 90 % en peso respecto de las sustancias residuales que contienen óxido de hierro.

De acuerdo con la invención se ha comprobado de manera sorprendente que gracias a una formación de briquetas en caliente se mejora ostensiblemente la estabilidad de los aglomerados. Con respecto a la solidez, las briquetas han sido investigadas por medio del llamado ensayo brasileño, el cual está concebido para especímenes de prueba que sean cilíndricos. En tal caso, pueden compararse briquetas de diferentes dimensiones y delgadez (proporción de la altura al diámetro). Se investiga la resistencia a la tracción con fisura. En el caso de briquetas obtenidas mediante formación de briquetas en caliente fue medida una resistencia a la tracción  $\sigma_{bz}$  de 3,2 MPa. Además, las briquetas manufacturadas de esta manera tenían una densidad suficientemente alta de más de 2,5 g/cm<sup>3</sup>.

Para la comparación se efectuaron experimentos similares con otros aglutinantes. En tal caso ha sido establecido que las briquetas con 10 % de cemento, después de un curado de 28 días, presentan solamente una resistencia a la tracción con fisura de 0,1 a 0,4, lo cual no tiene que considerarse como suficiente. A esto hay que añadir que las briquetas son auto-reductoras, es decir que deben contener agentes reductores de modo suficiente para transferir en estado metálico las fracciones máximas de óxido de hierro al baño de acero durante la reutilización. Al usar cemento como aglutinante, sin embargo, tiene que agregarse un agente reductor adicional para que la mezcla tenga un efecto total de auto-reducción, por ejemplo, carbón vegetal o polvo de coque. Sin embargo, esto conduce a un empeoramiento adicional de la resistencia a tensión con fisura.

Una posible causa de los malos resultados con cemento podría basarse en que este aglutinante, así como el contenido de agua que está presente necesariamente, conduce a una oxidación adicional del hierro, por ejemplo, por oxidación de FeO en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o por la formación de hidratos tales como goethita. El nuevo estado de oxidación, así como los hidratos, debilitan la unión entre el cemento y las superficies de las partículas de sustancia residual, por lo cual se reduce la solidez.

Incluso al usar cal apagada en calidad de aglutinante, pueden lograrse solamente resultados insuficientes. Después de un curado de 28 días, la solidez fue solamente de 0,3 a 0,5 MPa. Además, las briquetas presentaron solamente una densidad insuficiente de alrededor de 1,1 g/cm<sup>3</sup>. La adición de melaza a cal apagada no pudo elevar de manera ostensible la solidez de las briquetas.

Incluso al usar Volclay no se obtuvieron briquetas de suficiente solidez. Al usar 5 % en peso de Volclay, ésta fue de 0,60 MPa, al usar 10 % en peso de Volclay, esta fue de 0,90 MPa. Durante un curado de mucho tiempo, la solidez no pudo mejorarse de manera notable. De manera similar al caso del cemento, la causa se atribuye a la oxidación adicional del óxido de hierro.

Como ya se ha mencionado, las sustancias residuales que contienen hierro son, según la invención, principalmente cascarilla o cascarilla de laminado, tal como se presentan en el caso de fundición continua y laminación de acero, o en otros procedimientos. En lo sucesivo aquí se usa el término cascarilla de laminado, aunque debe aclararse que en el contexto de esta invención pueden entenderse todos los tipos de cascarillas/cascarillas de laminado. Ya que la cascarilla de laminado se retira habitualmente de la superficie del metal con ayuda de un chorro de agua de alta presión (250 a 280 bar), la cascarilla de laminado tiene por lo regular un alto contenido de agua de alrededor de 5 % en peso. Las propiedades de las briquetas se mejoran ostensiblemente gracias al secado.

Al secar lodos de papel que no han sido tratados previamente, que normalmente presentan contenido de agua de alrededor de 57 % en peso, el secado es igualmente de alta importancia. Después de secar, los lodos de papel se convierten en una sustancia en forma de flóculos con un tamaño de grano < 20 mm. Tanto los lodos de papel secados, como también las sustancias residuales que contienen óxido de hierro, secadas, tienen que tener un contenido de agua de menos de 5 % en peso. Al usar lodos de papel previamente tratados, de los cuales ya se ha extraído la mayor parte del agua, es posible en realidad prescindir de un secado adicional.

A partir del lodo de papel secado y triturado y de las sustancias residuales, que contienen óxido de hierro, por lo regular igualmente secadas y trituradas, se prepara una mezcla que contiene 15 a 35 % en peso del lodo de papel secado. Pueden obtenerse buenos resultados con respecto a la solidez si la fracción de lodo de papel es de más de 20 % en peso y opcionalmente de más de 26 % en peso.

Al usar lodos de papel solamente secado, aunque no triturado, puede observarse una segregación (separación de la mezcla) durante la mezcla con las sustancias residuales que contienen óxido de hierro. Los problemas de segregación se minimizan triturando los flóculos de lodo de papel. La trituración debe efectuarse hasta que el 90 % en peso del lodo de papel secado y triturado presente un tamaño de grano de menos de 1 mm.

También debe realizarse una trituración de las sustancias residuales que contienen óxido de hierro, principalmente la cascarilla de laminado. La cascarilla de laminado en su forma original tiene una distribución de tamaños de grano relativamente amplia, es decir que el 50 % en peso de las partículas son de más de 0,7 mm. Las partículas grandes son muy frágiles y en los aglomerados representan el sitio más debiles ya que en estos sitios comienza la formación

de grietas y fracturas. Se ha comprobado que, a parámetros de formación de briquetas que por lo demás son iguales, las briquetas de cascarilla de laminado muestran una solidez dos veces más alta que las briquetas que no son de cascarilla de laminado previamente tratada. La trituración de las sustancias residuales debe efectuarse hasta que el 90 % en peso de las sustancias residuales en la mezcla tenga un tamaño de granos de menos de 1 mm. De manera ideal, menos del 5 % en peso de la sustancia residual en la mezcla presenta un tamaño de grano de más de 1 mm. Sin embargo, en ciertas circunstancias, tanto con respecto de la trituración de las sustancias residuales, como también respecto del lodo de papel, debe considerarse suficiente una trituración a un tamaño de partículas de máximo de 2 mm.

Como particularmente ventajoso para la trituración de las sustancias residuales y de los lodos de papel ha demostrado ser el uso de un molino de bolas o de un molino vibratorio, en cuyo caso, preferiblemente al mismo tiempo que la trituración, se realiza el mezclado de estos y de eventualmente otros componentes. Se ha comprobado que de esta manera las sustancias residuales se meten a presión de manera ventajosa a las fibras. Esto impide de manera efectiva la segregación de los componentes. De otra manera, debido a la densidad ostensiblemente diferente de sustancias residuales, por un lado, y de las fibras de papel, por otro lado, se esperaría una segregación antes de la formación de briquetas, pero tiene que impedirse en el sentido de una solidez suficiente de las briquetas.

Un molino de bolas es un tambor giratorio, puesto horizontalmente, en el cual el material a moler y los medios para molienda resistentes al desgaste se mueven conjuntamente. El material a moler que se encuentra entre los medios para molienda se tritura debido a los impactos. Como medios para molienda pueden emplearse bolas, cuerpos cilíndricos o guijarros, en cuyo caso se ha comprobado que se logran los mejores resultados con cuerpos cilíndricos. Lo mismo se aplica al usar molinos vibratorios en los cuales los medios para molienda que se encuentran en el recipiente ejercen fuerzas correspondientes sobre el material a moler cuando el recipiente se desplaza en un movimiento oscilatorio.

Según una forma particularmente preferida de realización, en el molino de bolas o vibratorio además de la mezcla y de la trituración de las sustancias residuales y del lodo de papel, también se realiza el secado y opcionalmente también un precalentamiento de la mezcla antes de la formación de briquetas en caliente. De esta manera, para el procedimiento según la invención se necesitan solamente dos dispositivos, más precisamente el molino de bolas o el molino vibratorio para secar, mezclar, triturar y pre-calentar, así como la prensa de briquetas para la formación misma de briquetas.

La trituración de sustancias residuales y del lodo de papel también pueden realizarse con ayuda de un molino de martillo, un molino de corte o de otra manera familiar para el experto en la materia. La trituración y la mezcla se realizan preferiblemente en una operación de trabajo, pero también es posible la trituración por separado de las sustancias residuales y del lodo de papel antes del mezclado propiamente dicho.

Sorprendentemente se ha comprobado que con el procedimiento según la invención también pueden tratarse sustancias residuales que contienen óxidos de hierro y que contienen aceite, principalmente cascarilla de laminado, para obtener aglomerados sin provocar por esto efectos negativos intolerables en la solidez. El contenido de aceite en este caso puede ser de máximo 5 a 10 % en peso, respecto de la sustancia residuales.

Como ya se ha mencionado al principio, el contenido de aceites en la cascarilla de laminado representa un gran problema al usarse en plantas de sinterización. Incluso durante la preparación de briquetas con otros aglutinantes tales como cemento, el contenido de aceite se hace notable de manera desventajosa con respecto a la solidez de los aglomerados.

La formación de briquetas, es decir la preparación de aglomerados, en la cual, según la invención, por aglomerados se entienden no solamente briquetas, sino también pellas, por ejemplo, se realiza como formación de briquetas en caliente, en la cual la temperatura se encuentra ventajosamente entre 90 y 250 °C, principalmente entre 90 y 150 °C. La formación de briquetas a una temperatura alrededor de 140 °C transcurre sin problemas de pegaduras y se ha mostrado como ventajosa. El intervalo de temperaturas más preferido se encuentra, por lo tanto, entre 130 y 150 °C. Los aglomerados pueden tener, por ejemplo, un diámetro entre 20 y 50 mm.

Al mismo tiempo, durante la formación de briquetas se ejerce una presión que se encuentra entre 10 y 500 MPa, preferiblemente entre 30 y 350 MPa y de modo particularmente preferible entre 100 y 200 MPa. Al aplicar una presión de aproximadamente 150 MPa, pueden lograrse resultados satisfactorios.

El calentamiento de la mezcla durante la formación de briquetas en caliente puede efectuarse de diferente manera, por ejemplo, con ayuda de una corriente de gas inerte, vapor, aire caliente o una mezcla de aire y gas inerte. Igualmente es posible un calentamiento por medio de una transferencia térmica, ya sea por medio de un contacto directo o por radiación.

A la mezcla que va a convertirse en briquetas pueden agregarse uno o varios aglutinantes adicionales, por ejemplo, aglutinantes líquidos que son estables a temperatura elevada tales como silicato de sodio o fosfato de aluminio. Igualmente es posible la adición de aglutinantes líquidos que impiden la segregación. Ejemplos de estos son melaza o lejas negras. Otra posibilidad consiste en la adición de un aglutinante inorgánico para apoyar la desulfuración.

Este es, por ejemplo, cal apagada o cal viva. Pequeñas cantidades de aglutinante mineral también pueden servir para lograr una mejor resistencia a la temperatura alta. La adición debe efectuarse en una cantidad de 1 a 10 % en peso respecto de toda la masa de la mezcla.

5 A la mezcla para la formación de briquetas para la preparación de aglomerados pueden adicionarse otras sustancias que se emplean en la preparación de aleaciones. La adición se efectúa dependiendo de la composición deseada de la cerza que debe generarse al usar las sustancias residuales aglomeradas que contienen óxido de hierro. Las siguientes sustancias adictivas posibles pueden agregarse hasta una fracción de 90 % en peso de la sustancia residuales que contienen óxido de hierro:

- aluminio
- 10 - cobre
- manganeso
- magnesio
- silicio
- carburo de silicio (SiC)
- 15 - ferrocromo (FeCr)
- ferromanganeso (FeMn)
- ferrofósforo (FeP)
- ferrosilicio (FeSi)
- ferrosilicio-magnesio (FeSiMg)
- 20 - ferrotitanio (FeTi)
- cromo
- níquel
- ferroníquel
- molibdeno
- 25 - ferromolibdeno
- cobalto
- ferrocobalto
- óxido de zinc
- circonio
- 30 - volframio
- vanadio
- polvo de acero de alta velocidad (HSS)

35 Aparte de las ventajas ya mencionadas respecto de la solidez y de la densidad logradas de los aglomerados generados con ayuda del lodo de papel, puede mencionarse como otra ventaja del uso del lodo de papel el bajo precio ya que el lodo de papel es un producto residual que se genera en gran cantidad durante el reciclaje de papel residual. Adicionalmente, el lodo de papel garantiza que los aglomerados producidos sean auto-reductores hasta un cierto grado, de modo que durante la reutilización se transfiere una gran fracción del óxido de hierro en estado metálico al baño de acero.

40 Aparte del procedimiento según la invención antes descrito, la invención también se refiere a un aglomerado, principalmente a una briqueta o una pella que pueden obtenerse mediante el procedimiento según la invención.

Además, la invención se refiere al uso de los aglomerados en el contexto de la producción de acero, en cuyo caso los aglomerados se introducen en un horno eléctrico, principalmente un horno de arco voltaico eléctrico. Además, también es concebible el uso en un horno de inducción, un convertidor BOF/LD, un alto horno, un horno vertical, un

horno de cubilote o un recipiente de tratamiento, por ejemplo, una cuchara. De esta manera, las sustancias valiosas contenidas en las sustancias residuales, es decir principalmente el hierro enlazado en forma de óxido de hierro se recicla al procedimiento de generación de acero.

## Ejemplo de realización

5 En una cabina de secado, a una temperatura de 85 °C, se secan cascarilla de laminado (contenido de agua: 5 % en peso) y lodo de papel (contenido de agua: 57 % en peso) durante 24 horas. El contenido de agua se lleva de esta manera respectivamente a por debajo de 5 % en peso. El lodo de papel se encuentra presente después del secado como una sustancia en forma de flóculos con un tamaño de grano de menos de 20 mm.

10 A continuación, la cascarilla de laminado, el lodo de papel en forma de flóculos y una pequeña cantidad de virutas de acero se mezclan en la proporción de 79:20:1 % en peso y se trituran con ayuda de un molino de bolas de manera que se han obtenido partículas de cascarilla de laminado y de lodos de papel, en las cuales el tamaño del grano para el 90 % en peso de cada uno de los componentes se encuentra por debajo de 1 mm.

15 La mezcla se ha introducido en una matriz cilíndrica para la formación de briquetas en caliente. La formación de briquetas se ha efectuado a una presión de 150 MPa y a una temperatura de 140 °C. La solidez (resistencia a la tracción con fisura) de las briquetas obtenidas ha sido verificada con ayuda del ensayo brasileño. Han sido obtenidas briquetas de una solidez de 3,2 MPa y una densidad de  $> 2,5 \text{ g/cm}^3$ .

## Resistencia a alta temperatura

20 La resistencia de las briquetas antes mencionadas ha sido verificada en condiciones de alta temperatura. Bajo una carga de 1 MPa estas briquetas conservan su forma original hasta una temperatura de aproximadamente 1000 °C. A partir de esta temperatura se deforma la briqueta, pero conserva su integridad como un aglomerado. No se genera polvo y lleva las unidades de hierro valiosas a la parte más profunda del reactor metalúrgico.

## Comportamiento de la masa fundida

25 Las briquetas generadas (800 g) y los bloques de acero C45 (4000 g) han sido calentados y fundidos en un horno de inducción. Las briquetas han soportado el calentamiento. El óxido de hierro ha sido reducido a hierro metálico y ácido disuelto en el baño de metal. La masa fundida ha sido vertida en una lingotera para el enfriamiento. El bloque metálico fundido no presentaba en su composición valores elevados de elementos no deseados (por ejemplo, azufre, cobre, estaño).

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la aglomeración de sustancias residuales que contienen óxido de hierro, en el cual se trituran lodos de papel y, dado el caso, las sustancias residuales, y se forman briquetas de una mezcla de sustancias residuales secadas y de lodos de papel secados a una temperatura de entre 70 y 350 °C, en donde el contenido de agua de las sustancias residuales secadas y de los lodos de papel secados es respectivamente de menos del 5 % en peso, en donde la mezcla contiene del 15 al 35 % en peso de lodos de papel secos y en donde a la mezcla se agregan rebabas de acero, virutas de fundición, fracciones finas de HBI, fracciones finas de DRI y/o materiales compuestos de embalaje que contienen metal.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** las sustancias residuales que contienen óxido de hierro son al menos parcialmente cascarilla o cascarilla de laminado.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la mezcla contiene del 65 al 85 % en peso de sustancia residuales.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la trituración se realiza al mismo tiempo que el mezclado de las sustancias residuales y de los lodos de papel en un molino de bolas o en un molino vibratorio.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** como medios de molienda para la trituración de las sustancias residuales y de los lodos de papel se emplea cuerpos cilíndricos.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 4 o 5, **caracterizado porque** en el molino de bolas o el molino vibratorio adicionalmente se realiza un secado y/o un pre-calentamiento de la mezcla.
- 20 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la formación de briquetas se realiza a una temperatura de entre 90 y 250 °C, preferiblemente de entre 90 y 150 °C.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la formación de briquetas se realiza a una presión de 10 a 500 MPa, preferiblemente de 30 a 350 MPa y de manera particularmente preferida 100 a 200 MPa.
- 25 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** a la mezcla se le añade aluminio, cobre, manganeso, magnesio, silicio, carburo de silicio, ferrocromo, ferromanganeso, ferrofósforo, ferrosilicio, ferrosilicio-magnesio, ferrotitanio, cromo, níquel, ferroníquel, molibdeno, ferromolibdeno, cobalto, ferrocobalto, óxido de zinc, zirconio, wolframio, vanadio y/o polvo de acero de alta velocidad.
- 30 10. Aglomerado, principalmente briqueta o pella, que puede obtenerse mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual el contenido de lodos de papel secos, es decir de sustancias de fibra a base de celulosa, es del 15 al 35 % en peso.
- 35 11. Uso de aglomerados según la reivindicación 10 en el contexto de la producción de acero, en donde los aglomerados se introducen en un horno eléctrico, principalmente un horno de arco voltaico eléctrico, un horno de inducción, un convertidor BOF/LD, un horno vertical, un horno de cubilote, un recipiente de tratamiento, principalmente una cuchara o un alto horno.