

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 811**

51 Int. Cl.:

C01F 5/14	(2006.01)	C04B 111/00	(2006.01)
C01F 5/16	(2006.01)		
C01F 11/00	(2006.01)		
C01F 11/02	(2006.01)		
C04B 18/02	(2006.01)		
C22B 1/24	(2006.01)		
C22B 1/242	(2006.01)		
C22B 1/243	(2006.01)		
C22B 1/244	(2006.01)		
C22B 1/245	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.07.2017 PCT/EP2017/067135**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.01.2018 WO18007607**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2017 E 17737265 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 3356295**

54 Título: **Briquetas horneadas que contienen un compuesto cálcico-magnesiano vivo y ferritas de calcio y su procedimiento de fabricación**

30 Prioridad:

08.07.2016 BE 201605575

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.11.2019

73 Titular/es:

**S.A. LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT
(100.0%)
Rue Charles Dubois 28
1342 Ottignies-Louvain-la-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

**CRINIÈRE, GUILLAUME y
NISPEL, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 730 811 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

Briquetas horneadas que contienen un compuesto cálcico-magnesiano vivo y ferritas de calcio y su procedimiento de fabricación

5 La presente invención se refiere a una composición en forma de briquetas horneadas que contienen un compuesto de cálcico-magnesiano vivo y ferritas de calcio, a su procedimiento de fabricación, así como a su utilización.

10 Por la expresión "compuesto cálcico-magnesiano vivo" se entiende un sentido de la presente invención un material sólido mineral cuya composición química es principalmente óxido de calcio y/o óxido de magnesio. Los compuestos cálcico-magnesiano vivos en el sentido de la presente invención incluyen, por lo tanto, cal viva (cal cálcica), cal magnésica viva, cal dolomítica viva o dolomita calcinada viva. Los compuestos cálcico-magnesianos vivos contienen impurezas, es decir, compuestos de sílice, SiO₂ o incluso alúmina, Al₂O₃, y similares, del orden de unos porcentajes. Se entiende que estas impurezas se expresan en las formas mencionadas anteriormente, pero En efecto pueden aparecer en diferentes fases. Contienen también en general algunos porcentajes de CaCO₃ residual o MgCO₃, llamadas no horneados, 15 y algunos porcentajes de Ca(OH)₂ o Mg(OH)₂ residuales, debido a la hidratación parcial de productos vivos durante las fases de enfriamiento, de manipulación y/o almacenamiento.

20 Se entiende por cal viva, una materia sólida mineral, cuya composición química es principalmente óxido de calcio, CaO. La cal viva se obtiene normalmente por calcinación de la caliza, constituida principalmente en CaCO₃. La cal viva contiene impurezas, es decir, compuestos tales como el óxido de magnesio, MgO, sílice, SiO₂ o también alúmina, Al₂O₃, etc..., del orden de unos porcentajes. Se entiende que estas impurezas se expresan en las formas anteriormente mencionadas, pero en realidad pueden aparecer en diferentes fases. En general, también contiene pequeños porcentajes de CaCO₃ residual, llamados no horneados, y pequeños porcentajes de Ca(OH)₂ residual, debido a la hidratación parcial del óxido de calcio CaO durante las fases de enfriamiento, manipulación y/o almacenamiento.

25 Según la presente invención, por el término "briqueta" se entiende un compacto que tiene una forma oblonga, que tiene una masa de alrededor de 5 a 100 g por briqueta, inscrito en un elipsoide de revolución aplanado o alargado (en inglés, oblate ellipsoid of revolution or prolate ellipsoid of revolution). Por lo general, las briquetas son en forma de pastilla de jabón o se les conoce como briquetas "huevo" (en inglés "egg briquettes").

30 Por el contrario, se distinguen las tabletas que normalmente están en forma de pastillas, como las producen las prensas "Titan" de la compañía "Eurotab". Por definición, las tabletas para uso industrial son de forma regular, más especialmente en forma de cilindro de poca altura.

35 Las briquetas son conocidas en la situación actual de la técnica; consultar, por ejemplo, el documento WO2015007681. Según este documento, se describen compactos (es decir, briquetas o tabletas) que comprenden partículas de compuesto cálcico-magnesiano que comprenden al menos el 50% de compuesto cálcico-magnesiano vivo. Los compactos (en forma de briquetas o tabletas) descritos también pueden contener aditivos, en particular óxido de hierro.

Según este documento, la resistencia mecánica a la caída se mide mediante una prueba Shatter. Los compactos descritos presentan generalmente un índice de la prueba Shatter inferior al 10%.

40 Por la expresión "índice de la prueba Shatter", se entiende en el sentido de la presente invención, el porcentaje en masa de finos inferiores a 10 mm generados como resultado de 4 caídas de 2 m a partir de 10 kg de producto. Estos finos se cuantifican tamizando a través de una malla cuadrada de 10 mm como resultado de 4 caídas desde 2 m.

45 Un análisis detallado de los ejemplos y contraejemplos de este documento indica que las tabletas en bruto que tienen una resistencia mecánica a la caída mejorada se han obtenido utilizando al menos el 50% de los productos vivos, y que estas tabletas también tienen una resistencia al envejecimiento en atmósfera húmeda. Por el contrario, cuando las briquetas de compuestos vivos se obtienen con ayuda de compuestos vivos, el índice de la prueba Shatter que representa la resistencia mecánica permanece alta (entre 13 y 15%) y es necesario realizar un tratamiento térmico si se desea alcanzar un índice de la prueba Shatter inferior al 10%. 50

El documento US5186742 describe briquetas de cal que contienen de 55 a 85% en peso de cal, de 10 a 40% en peso de cenizas y de 0,1 a 10% en peso de fibras de papel, así como opcionalmente un lubricante. Las briquetas descritas en el documento US 5186742 se someten a pruebas de resistencia a la caída, prueba que no es comparable a la prueba que permite medir el índice de la prueba Shatter y tiene una resistencia a la compresión entre 68 y 136 kg (150 y 300 libras), lo que corresponde a un índice de la prueba Shatter muy por encima del 10%. 55

Los compuestos cálcico-magnesianos se utilizan en numerosas industrias, como por ejemplo la siderurgia, el tratamiento de gases, el tratamiento de aguas y lodos, la agricultura, la industria de la construcción, las obras públicas y otras, pueden ser utilizadas en forma de guijarros o gravilla, o en forma de finos (generalmente de tamaño inferior a 7 mm). En algunas industrias, sin embargo, se prefiere la forma de guijarros.

Este es el caso, por ejemplo, en la siderurgia, durante la adición de compuestos de calcio y magnesio a los convertidores de oxígeno o a los hornos de arco eléctrico.

Durante la producción de estos guijarros y gravilla, se generan numerosos finos. Estos finos generalmente tienen un potencial de utilización limitado porque son difíciles de transportar y manipular.

Desde hace varios años, el objetivo en muchos sectores ha sido transformar los compuestos inicialmente en forma de polvo en briquetas para facilitar y asegurar su transporte, manipulación y utilización.

Los calentadores mantienen siempre un balance de materia entre los compuestos cálcico-magnesianos en los guijarros y los finos generados antes y durante la calcinación, así como durante las manipulaciones y operaciones posteriores. No obstante, en algunos casos, se produce un exceso de finos. Estos finos pueden aglomerarse entonces entre sí en forma de briquetas o similares, lo que no solo brinda la posibilidad de eliminar el exceso de finos, sino que también aumenta artificialmente la producción de compuestos de calcio y magnesio en los guijarros agregando estas briquetas o análogos a los guijarros.

El documento de Barnett *et al.* (Rollpress briquetting: Compacting fines to reduce waste-handling costs, powder and bulk engineering, vol. 24, nº 10, octubre de 2010, 1-6) describe un procedimiento de fabricación briquetas de cal en bruto. Sin embargo, este documento no dice nada sobre las condiciones de producción ni sobre las propiedades mecánicas de las briquetas obtenidas. Las briquetas a base de exceso de finos o similares generalmente tienen una resistencia mecánica menor que la de los compuestos de calcio y magnesio en los guijarros. También tienen una resistencia al envejecimiento durante el almacenamiento o su manipulación, que es significativamente menor a la de los compuestos de calcio y magnesio en los guijarros.

Esto explica el hecho de que, en la práctica, la fabricación de briquetas de finos de compuestos de calcio y de magnesio no sea muy utilizada en la actualidad. Dada la baja calidad de las briquetas formadas por este tipo de proceso, se estima que la fabricación de briquetas proporciona un rendimiento inferior al 50%, debido a la presencia de un número muy grande de briquetas inutilizables a la salida de este tipo de proceso, que requiere una etapa de reciclaje.

Los lubricantes y aglutinantes son aditivos utilizados a menudo en los procesos de aglomeración en forma de briquetas o similares.

Los lubricantes pueden ser de dos tipos, internos o externos. Los lubricantes internos están íntimamente mezclados con materiales de producción de briquetas. Favorecen, por una parte, la fluidez de la mezcla durante la alimentación de la máquina de producción de briquetas y, por otra parte, la redistribución de las partículas dentro de la mezcla durante la compresión. Los lubricantes externos se aplican sobre las superficies de los rodillos de la máquina de producción de briquetas y ayudan principalmente al desmoldeo. En los dos casos, reducen la fricción en la superficie y por lo tanto el desgaste. Los lubricantes pueden ser líquidos tales como aceites minerales, siliconas, etc. o sólidos tales como talco, grafito, parafinas, estearatos, etc. En el caso de composiciones a base de compuestos de cálcico-magnesianos vivos, se prefieren los estearatos y más especialmente el estearato de calcio o el estearato de magnesio.

Los aglutinantes son sustancias que tienen la propiedad de aglomerar las partículas entre sí, ya sea por fuerzas de adhesión o por una reacción química. Pueden ser de origen mineral (cementos, arcillas, silicatos, etc.), de origen vegetal o animal (celulosas, almidones, gomas, alginatos, pectinas, colas, etc.), de origen sintético (polímeros, ceras, etc.). En muchos casos, se utilizan y se ponen en práctica con agua que activa sus propiedades de aglomeración.

A lo largo de los años, muchos de estos aditivos se han utilizado para aumentar la resistencia y la duración de las briquetas o similares de los compuestos de calcio y magnesio (cálcico-magnesianos), por ejemplo, estearato de calcio o las fibras de papel (véase por ejemplo el documento US5186742), pero sin que esto conduzca a mejoras suficientes. Además, en muchos casos, el uso de aditivos actualmente empleados para otros productos industriales moldeados es limitado, como es el caso en particular para la fabricación de briquetas de compuestos cálcico-magnesianos, ya sea porque los compuestos cálcico-magnesianos reaccionan violentamente con el agua, ya sea debido a un efecto potencialmente negativo de estos aditivos en el uso final de las briquetas de compuestos cálcico-magnesianos.

En muchos procesos de refinado siderúrgico, una composición de compuestos cálcico-magnesianos vivos, como la cal viva y/o la dolomita viva así como la chatarra se introducen en un convertidor para controlar la

cinética y la química de la reacción de formación de escoria, lo que facilita la eliminación de impurezas y protege el revestimiento refractario del horno contra el desgaste excesivo.

Los compuestos cálcico-magnesianos vivos introducidos flotan en el baño de metal caliente formando así una interfase.

- 5 Durante el refino, se introduce metal fundido en la cuba en la que también se puede introducir chatarra.

El metal fundido proveniente de la fusión de compuestos metálicos suele tener un contenido inicial de carbono de 40 a 45 kg por tonelada de metal fundido y un contenido inicial de fósforo de 0,7 a 1,2 kg por tonelada de metal fundido.

- 10 Los compuestos cálcico-magnesianos vivos se cargan y flotan sobre el baño de metal fundido. Se insufla oxígeno durante un período de tiempo predeterminado para quemar el carbono y oxidar directamente y/o indirectamente los compuestos de fósforo y el silicio. Durante el insuflado, los compuestos cálcico-magnesianos se sumergen en el baño de metal fundido y se disuelven/funden ligeramente en la interfase con el metal fundido, con los compuestos cálcico-magnesianos flotando aún.

- 15 La escoria es la capa de óxidos que flotan encima del baño y es el resultado de la formación de SiO₂ debido a la oxidación del silicio, la formación de otros óxidos (MnO y FeO) durante el insuflado, la adición de compuestos cálcico-magnesianos vivos para neutralizar la acción del SiO₂ en el revestimiento refractario y para licuar y activar la escoria, y el MgO proveniente del desgaste del revestimiento refractario.

- 20 En efecto, durante la conversión, se produce una reacción metal/gas en la que el carbono se quema para formar CO y CO₂ gaseoso. Al final del período predeterminado de insuflado, el contenido en carbono se reduce a aproximadamente 0,5 kg por tonelada de metal fundido, lo que significa alrededor de 500 ppm.

- 25 En la interfase entre el metal fundido y los compuestos cálcico-magnesianos flotantes, se produce una reacción metal/escoria destinada a desfosforar el metal fundido. Al final de la reacción entre la escoria y el metal, el contenido en fósforo es de aproximadamente 0,1 kg o menos por tonelada de metal fundido, lo que significa aproximadamente 100 ppm o menos.

Si el metal es el hierro y el compuesto cálcico-magnesiano es cal cálcica, la reacción química es la siguiente:



- 30 El FeO (óxido de hierro) y el fósforo provienen del metal caliente, mientras que el CaO se agrega en el convertidor. Esta reacción es exotérmica y el objetivo es cambiar el equilibrio hacia la derecha. Esto se puede hacer reduciendo la temperatura, fluidificando la escoria lo más posible, homogeneizando el baño de metal (realizada por insuflación de argón y/o nitrógeno por el fondo en la mayoría de los casos), manteniendo el índice de basicidad CaO/SiO₂ entre 3 y 6 (relación en peso de óxido de calcio a sílice que es ácida), manteniendo el nivel de magnesita en menos de 9% en escoria y creando cantidades
35 suficientes de escoria.

La magnesita suele estar presente en la escoria y proviene del desgaste del revestimiento refractario, que puede reducirse mediante la adición controlada de dolomita viva. Sin embargo, para favorecer la cinética de la reacción en la escoria, el nivel de magnesita debe mantenerse por debajo del 9%.

- 40 Como se puede comprender, el refino del metal caliente no es tan fácil, y sería necesario realizar su optimización para obtener una cantidad dada de metal líquido, por acción sobre el balance másico del metal, un análisis químico dado, por acción sobre el balance másico de oxígeno (reacción de oxidación), y una temperatura dada al final del insuflado (acción sobre el equilibrio térmico).

La complejidad de mejorar la desfosforación durante el refino de metal caliente se debe, entre otras cosas, al respeto simultáneo de los tres balances.

- 45 Dicho proceso de desfosforación durante el refino es conocido en la técnica por el "Process for dephosphorization of Steel in Linz Donawitz converter (BOF converter) by pellet addition" (INO01412MU2006 A).

Esta patente se centra en mejorar la desfosforación durante un proceso en un convertidor por enfriamiento de la escoria en la segunda mitad del proceso.

- 50 Sin embargo, desgraciadamente el procedimiento descrito requiere una etapa adicional en el procedimiento para introducir las rocas en el convertidor después de la carga de aditivos minerales y del refrigerante habitual. Por lo tanto, esto aumenta la duración del proceso, lo que no es una solución aceptable para la industria del refino, ya que cada segundo durante dicho proceso de refino es muy costoso.

Otro procedimiento de eliminación de fósforo se conoce a partir del documento Slag-Making Methods And Materials, Patente de EE. UU. 3.771.999. Esta patente se centra en mejorar la desfosforación en el proceso utilizando un convertidor, mediante la utilización de productos a base de cal en briquetas que tienen 0,5 a 15% de CaCl_2 , NaCl , KCl y/o NaF_2 .

- 5 Además, la adición a la cal de fundentes tales como los óxidos de hierro, los óxidos de manganeso, el carbono, CaF_2 y óxido de boro, durante el proceso de refino, se ha comprobado en el estado de la técnica que mejora la calidad del proceso de refino, por ejemplo, para la desfosforación del metal fundido.

Sin embargo, la adición de dichos fundentes generalmente crea una complejidad adicional en el proceso de refino.

- 10 Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar compuestos cálcico-magnesianos vivos que contengan fundentes, en concreto ferritas de calcio en forma de ferritas mono-cálcicas y/o di-cálcicas porque éstas participan en la formación de escoria.

Se conocen las briquetas de compuestos cálcico-magnesianos vivos que contienen eventualmente fundentes. Sin embargo, en los compuestos calcio-magnesianos conocidos que contienen fundentes, también se describe un fenómeno de eflorescencia problemático ya que el insuflado conduce entonces a las partes afectadas en los humos (véase el documento de EE.UU. 3649248). Por otra parte, también ha parecido que cuando se agrega óxido de hierro, éste debe convertirse en ferrita, que desempeña entonces un papel en la aceleración de la formación de escoria.

- 20 Sin embargo, aunque esto parece sencillo en el papel, el óxido de hierro transformado en ferrita a menudo sigue siendo insignificante, no representando entonces su papel en la aceleración de la formación de escoria, lo que obliga a los fabricantes de acero a agregar cal por una parte, eventualmente con hierro y por otra parte con ferrita, eventualmente con cal.

- 25 La formación de las ferritas de calcio requiere temperaturas relativamente altas (generalmente de 1200-1250°C) y tiempos de tratamiento térmico bastante largos (véase también la patente de EE.UU. n° 3.649.248). Las briquetas a base de cal viva (dolomítica) y óxido de hierro descritas en la técnica anterior no conducen, por lo tanto, fácilmente a la formación de ferritas de calcio.

Así, cuando se lleva a cabo dicho tratamiento térmico aguas arriba del convertidor, se penaliza el punto de vista técnico-económico (horno específico, consumo de energía, pérdida de capacidad de producción, sinterización parcial, es decir reducción de la superficie específica y reducción del volumen de poros).

- 30 Cuando el tratamiento térmico se lleva a cabo *in situ* en el convertidor, la cinética de formación de las ferritas de calcio es demasiado lenta y penaliza el rendimiento de estas briquetas para la desfosforación.

Por consiguiente, aún no existe un producto que sea fácil de usar, poco exigente y que minimice la pérdida de cal.

- 35 La presente invención pretende resolver al menos algunos de estos inconvenientes poniendo a disposición un procedimiento que permite reducir considerablemente la pérdida de cal y mejorar la eficacia de la cal en la formación de la escoria.

- 40 Para resolver este problema, está previsto según la invención una composición en forma de briquetas homeadas, que comprende un compuesto cálcico-magnesiano vivo, preferentemente en forma de cal viva y un compuesto a base de hierro en forma de ferrita de calcio, en la que dicha ferrita de calcio forma una matriz en la que se dispersan partículas de compuesto cálcico-magnesiano vivo.

- 45 Dicha matriz debe entenderse como una fase continua a base de ferrita de calcio en la que se dispersan partículas de compuesto cálcico-magnesiano vivo, en concreto de cal viva. Se distingue el caso donde dichas partículas de compuesto cálcico-magnesiano vivo son de tamaño pequeño, de modo que se funden visualmente en la matriz a base de ferrita de calcio del caso donde las partículas de compuesto cálcico-magnesiano vivo son de mayor tamaño. apareciendo como incisiones de compuesto cálcico-magnesiano vivo en dicha matriz.

- 50 Concretamente, se materializa la distinción mencionada anteriormente recurriendo una sección de una briqueta según la invención, en la que se practica una microscopía electrónica de barrido acoplada a un análisis de energía dispersiva. Haciendo esto, se visualiza en dos dimensiones (la superficie de corte) un objeto inicialmente en tres dimensiones (la briqueta), pero también las partículas que componen la briqueta. Por lo tanto, las partículas de compuesto cálcico-magnesiano que aparecen también en dos dimensiones en el plano de corte. Como es costumbre asimilar partículas en tres dimensiones a esferas y determinar su tamaño por el diámetro de la esfera equivalente (tamaño "tridimensional"), se asimila en la presente invención la superficie de corte de la partícula a un disco equivalente y su tamaño "bidimensional" al diámetro equivalente de este disco. Más específicamente, los tamaños bidimensionales se calculan mediante un programa que hace para cada partícula de compuesto cálcico-magnesiano vivo dispersado en la matriz continua de ferrita de calcio la suma de la más pequeña y de la mayor dimensión

dividida por dos de su superficie de corte. Esta suma dividida por dos representa el diámetro del disco equivalente.

En este sentido, se considera que las partículas del compuesto cálcico-magnesiano vivo se funden o se confunden en dicha matriz (fase continua) de ferrita de calcio cuando dichas partículas del compuesto cálcico-magnesiano vivo tienen un tamaño bidimensional inferior a 63 µm, observables por microscopia electrónica de barrido acoplada al análisis de energía dispersiva, en una sección de la briqueta.

Se considera además que las inclusiones del compuesto cálcico-magnesiano vivo están presentes en su matriz a base de ferrita de calcio, cuando partículas de compuesto cálcico-magnesiano vivo que tienen un tamaño bidimensional superior a 63 µm, pero inferior a 5 mm, observables por microscopia electrónica de barrido acoplada al análisis de energía dispersiva, en una sección de la briqueta cubren al menos el 20% de la superficie de dicha sección.

Se considera también que si se encuentran partículas de compuesto cálcico-magnesiano vivo que tienen un tamaño bidimensional superior a 63 µm pero inferior a 5 mm, observables por microscopia electrónica de barrido acoplada al análisis de energía dispersiva, en una sección de la briqueta están presentes pero abarcan menos del 20%, en particular menos del 10% de la superficie de dicha sección, no hay presencia de inclusiones verdaderas de compuestos cálcico-magnéticos vivos, sino más bien presencia fortuita de algunas partículas de compuestos cálcico-magnesianos vivos, resultado en particular de la no idealidad del proceso de fabricación, en concreto de la cocción, de la briqueta.

Las briquetas de ferrita de calcio sin presencia significativa de inclusión de compuestos cálcico-magnesianos vivos se pueden utilizar por lo tanto en siderurgia, en especial en el convertidor para el refinado del metal fundido para facilitar la formación de escoria. Por lo tanto, dichas briquetas ofrecen claramente una ventaja de aceleración de la formación de escoria y de aumento de su fluidez.

Sin embargo, las ferritas de calcio no permiten refinar el metal fundido, es decir, captar las impurezas. Es solo el compuesto cálcico-magnesiano, en especial la cal viva, el que puede garantizar esta función. Por lo tanto, es posible añadir, por ejemplo, cal viva en roca o briquetas de cal viva simultáneamente a las briquetas a base de ferritas de calcio según la invención.

Una alternativa conveniente según la invención es prever inclusiones de compuestos cálcico-magnesianos vivos, en especial de cal viva dispersada en la fase continua (matriz) de ferrita de calcio, como se ha descrito anteriormente. En efecto, el compuesto cálcico-magnesiano vivo está disponible *in situ* en el lugar donde las ferritas de calcio han favorecido la formación de la escoria, actuando como fundente para permitir que el compuesto cálcico-magnesiano vivo actúe de inmediato.

En una realización, dicha composición se caracteriza, por lo tanto, porque dichas partículas de compuesto cálcico-magnesiano vivo tienen un tamaño bidimensional inferior a 63 µm, observable por microscopia electrónica de barrido acoplada al análisis de energía dispersiva, en una sección de dicha briqueta.

En una realización preferida, dicha composición se caracteriza porque comprende además partículas de compuesto cálcico-magnesiano vivo de tamaño bidimensional superior a 63 µm e inferior a 5 mm, observables por microscopia electrónica de barrido acoplada al análisis de energía dispersiva en una sección de dicha briqueta.

Convenientemente, dicha composición se caracteriza porque comprende dichas partículas de compuesto cálcico-magnesiano vivo de tamaño bidimensional superior a 63 µm e inferior a 5 mm, observables por microscopia electrónica de barrido acoplada al análisis de energía dispersiva, en una cortar dicha briqueta y cubrir al menos el 20% de la superficie de dicho corte.

Preferentemente, dicha composición se caracteriza porque comprende dichas partículas de compuesto cálcico-magnesiano vivo de tamaño bidimensional mayor que 63 µm y menor que 5 mm, observable por microscopia electrónica de barrido acoplada al análisis de energía dispersiva, en una sección de dicha briqueta y que cubre como máximo el 60% de la superficie de dicha sección de la briqueta.

En otra realización, dicha composición se caracteriza porque comprende dichas partículas de compuesto cálcico-magnesiano vivo de tamaño bidimensional superior a 63 µm e inferior a 5 mm, observable por microscopia electrónica de barrido acoplada a análisis dispersivo en energía, en una sección de dicha briqueta y que cubre menos del 20%, preferentemente menos del 10% de la superficie de dicha sección.

Convenientemente, dicha composición se caracteriza porque al menos el 70% en peso, preferentemente el 80% en peso, más preferentemente el 90% en peso de dicho compuesto a base de hierro está en forma de ferrita de calcio.

En efecto, hay sustancialmente dos fases posibles de ferritas de calcio. Las ferritas monocálcicas de fórmula CaFe_3O_4 y las ferritas dicálcicas $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Las primeras tienen la ventaja de fundir a una temperatura más baja, lo que aumenta potencialmente el papel del fundente durante su utilización. Las

segundas tienen un punto fusión mayor, lo que permite una fabricación potencialmente más fácil pero con un tratamiento térmico que puede ser más costoso en energía.

Preferentemente, dicha composición se caracteriza, por lo tanto, porque al menos el 40% en peso, preferentemente el 50% en peso de dicha ferrita cálcica está en forma de ferrita monocálcica CaFe_2O_4 .

- 5 En una realización alternativa, dicha composición se caracteriza porque al menos el 40% en peso, preferentemente el 50% en peso, de dicha ferrita de calcio está en forma de ferrita dicálcica $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Preferentemente, dicha composición se caracteriza porque tiene una superficie específica BET mayor o igual a 0,4 m^2/g , preferentemente mayor o igual a 0,6 m^2/g , más preferentemente mayor o igual a 0,8 m^2/g .

- 10 Convenientemente, dicha composición se caracteriza porque presenta una porosidad mayor o igual al 20%, preferentemente mayor o igual al 22%, más preferentemente mayor o igual al 24%.

Por la expresión "porosidad de la composición en forma de briquetas" se entiende en el sentido de la presente invención, el volumen total de poros de mercurio determinado por porosimetría por intrusión de mercurio según la parte 1 de la norma ISO 15901-1:2005E, que consiste en dividir la diferencia entre la

- 15 densidad esquelética, medida a 2.068 bar (30.000 psia), y la densidad aparente, medida a 0,035 bar (0,51 psia), por la densidad esquelética.

Alternativamente, la medición de la porosidad también puede medirse por porosimetría de intrusión de petróleo. La densidad y la porosidad de las briquetas se determinan por intrusión de queroseno, según un protocolo de medición resultante de la norma EN ISO 5017. Las mediciones se realizan en 5 briquetas.

- 20 La densidad de las briquetas se calcula según la fórmula $\text{ml}/(\text{m}_3 - \text{m}_2) \times \text{Dp}$ y la porosidad en porcentaje según la fórmula $(\text{m}_3 - \text{m}_1)/(\text{m}_3 - \text{m}_2) \times 100$.

m_1 es la masa de estas 5 briquetas, m_2 es la masa de estas 5 briquetas sumergidas en petróleo y m_3 es la masa de estas 5 briquetas "húmedas", es decir, impregnadas en petróleo. Dp es la densidad del petróleo.

- 25 Preferentemente, dichas briquetas se caracterizan porque tienen un índice de la prueba Shatter inferior al 10%, preferentemente inferior al 8%, convenientemente inferior al 6%.

Para la expresión "índice de la prueba Shatter" se entiende en el sentido de la presente invención, el porcentaje en masa de finos inferiores a 10 mm generados después de 4 caídas desde 2 m desde 10 kg de producto. Estos finos se cuantifican tamizando a través de una pantalla cuadrada de 10 mm al final de

- 30 las 4 caídas de 2 m.

La determinación de los % en peso de equivalente $\text{CaO} + \text{MgO}$, pero también de Fe_2O_3 se realiza por espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF) como se describe en la norma EN 15309. El análisis químico, semicuantitativo, por XRF para determinar la concentración de masa relativa de los elementos cuya masa atómica está entre 16 (oxígeno) y 228 (uranio) se lleva a cabo al comienzo de las muestras molidas a 80 μm y preparadas en forma de pastilla. Las muestras se introducen en un aparato PANalytical/MagiX PRO PW2540, que funciona en dispersión de longitud de onda. La medición se realiza con una potencia de 50 kV y 80 mA, con un detector Duplex.

- 35

Los resultados del análisis proporcionan el contenido de calcio, magnesio y hierro, y estas mediciones se dan en peso de equivalente CaO y MgO , y en peso de equivalente Fe_2O_3 .

- 40 La presente invención se refiere también a un procedimiento para la producción de briquetas horneadas que comprende las etapas siguientes:

- Mezcla de partículas de compuesto cálcico-magnesiano, preferentemente en forma de partículas de cal viva con partículas de un compuesto a base de hierro, preferentemente en forma de óxido de hierro para obtener una mezcla homogénea en polvo;

- 45 - alimentación a una prensa a rodillos con dicha mezcla homogénea en polvo,

- compresión en dicha prensa a rodillos de dicha mezcla homogénea en polvo, con obtención de una composición cálcico-magnesiana en forma de briquetas en bruto,

caracterizada porque dichos rodillos de la prensa de rodillos desarrollan velocidades lineales en la periferia de los rodillos de entre 10 y 100 cm/s , preferentemente incluidos entre 20 y 80 cm/s , y presiones lineales entre 60 y 160 kN/cm , preferentemente entre 80 y 140 kN/cm , y aún más preferentemente entre 80 y 120 kN/cm , porque dichas briquetas son briquetas horneadas, comprendiendo el procedimiento además un tratamiento térmico de dichas briquetas en bruto a una temperatura comprendida entre 1050°C y 1200°C durante un período de tiempo comprendido entre 5 y 25 minutos, preferentemente entre

- 50

ES 2 730 811 T3

10 y 20 minutos, realizándose dicha etapa de mezcla con una fracción de las partículas de compuesto cálcico-magnesiano que tienen al menos el 30% en peso de partículas $\leq 90 \mu\text{m}$ (que tienen por lo tanto un $d_{30} \leq 90 \mu\text{m}$), que comprende al menos el 20% en peso de equivalente de CaO con respecto al peso total de dicha mezcla homogénea en polvo, y con al menos el 20% en peso de partículas de hierro con un d_{90} inferior a $200 \mu\text{m}$, preferentemente inferior a $150 \mu\text{m}$, más preferentemente inferior a $130 \mu\text{m}$ y aún más preferentemente inferior a $100 \mu\text{m}$.

Según la presente invención, se ha constatado en efecto que, contrariamente a las composiciones conocidas, en las briquetas según la presente invención, por una parte gracias al hecho de que la mezcla formada es homogénea, pero por otra parte, también debido a la gran cantidad de compuesto a base de hierro presente en forma de óxido de hierro, una gran cantidad de óxido de hierro se convirtió en ferrita de calcio, después del tratamiento térmico, formando así una fase continua llamada matriz en las condiciones específicas identificadas como convenientes en el procedimiento según la presente invención.

Por lo tanto, aunque en las composiciones conocidas, se identificó que la granulometría del óxido de hierro no se había adaptado, a menudo demasiado grande, el experto en la técnica sabe también que la utilización de polvos finos en los procesos de preparación por formación de briquetas va dirigida a las buenas prácticas para los expertos en la técnica, ya que degradan las propiedades de fluidez de la mezcla y, por lo tanto, la alimentación de las prensas.

La distribución granulométrica del compuesto a base de hierro que se utiliza en el proceso se determina por granulometría láser. Por lo tanto, la medición se basa en la difracción de la luz y sigue las teorías de Fraunhofer y de Mie.

En particular, se considera que las partículas son esféricas, no porosas y opacas. La medición se realiza según la norma ISO 13320 en metanol, sin exposición a ultrasonidos.

Además, según la presente invención, se ha demostrado que no solo es la granulometría la que permite alcanzar una tasa de conversión suficiente después del tratamiento térmico o en los convertidores, sino que es necesario disponer de un óxido de hierro sensiblemente activo cuando se prepara con los compuestos cálcico-magnesianos vivos en forma de briqueta.

Por las expresiones un compuesto a base de hierro, un compuesto de hierro con una distribución granulométrica muy fina, se entiende por ejemplo un compuesto a base de hierro, preferentemente a base de óxido de hierro, caracterizado por un tamaño medio d_{50} inferior a $100 \mu\text{m}$, preferentemente $50 \mu\text{m}$ así como un tamaño d_{90} inferior a $200 \mu\text{m}$, preferentemente inferior a $150 \mu\text{m}$, preferentemente inferior a $130 \mu\text{m}$, más preferentemente inferior a $100 \mu\text{m}$, y que además es muy flexible en rendimiento, sin aportar las restricciones susodichas.

En el sentido de la presente invención, dicho compuesto a base de hierro puede formarse a partir de uno o más compuestos a base de hierro, totalizando en la composición un contenido de al menos 20%, preferentemente al menos 25%, más preferentemente al menos 30%, de manera preferida al menos 35% en peso.

En el sentido de la presente invención, a menos que se especifique lo contrario, la notación d_x representa un diámetro expresado en μm , medido por la granulometría láser en metanol sin exposición a ultrasonidos, con respecto al cual el $x\%$ en volumen de las partículas medidas es menor o igual. En el caso del compuesto cálcico-magnesiano vivo, en particular la cal viva, el método para medir la granulometría es por tamizado y no por difracción láser. Los porcentajes se expresan naturalmente en peso.

En una realización particular, el procedimiento según la presente invención comprende además un tratamiento térmico de dichas briquetas en bruto recogidas a una temperatura comprendida entre 900°C y 1200°C , preferentemente entre 1050°C y 1200°C inclusive, más preferentemente entre 1100°C y 1200°C inclusive. El tiempo de tratamiento térmico se realiza preferentemente durante un tiempo predeterminado comprendido entre 3 y 20 minutos, preferentemente mayor o igual a 5 minutos y menor o igual a 15 minutos, con formación y obtención de briquetas horneadas, en las que dicho óxido de hierro se convierte en ferrita de calcio, es decir, briquetas horneadas que comprenden un compuesto cálcico-magnesiano vivo y un compuesto a base de hierro que comprende al menos ferrita de calcio.

Cuando el tratamiento térmico realiza en condiciones de "múltiples capas", es decir, que las briquetas tienen la forma de un lecho estático de briquetas de un determinado grosor, se entiende que el tiempo de tratamiento térmico se puede aumentar para dar tiempo a que el calor penetre en el núcleo del lecho de briquetas. En condiciones de temperaturas inferiores o iguales a 1200°C , el tratamiento térmico permite obtener briquetas horneadas que comprenden un compuesto cálcico-magnesiano y un compuesto a base de hierro que contiene ferrita de calcio, cuya porosidad y la superficie específica no está o ligeramente deteriorada y por lo tanto la resistencia mecánica se encuentra mejorada. En otras palabras, a estas temperaturas, se evita el fenómeno de sinterización de las briquetas. Estas características de porosidad

relativamente elevadas permiten una disolución rápida de las briquetas horneadas en la escoria en un procedimiento de refinado metalúrgico.

De esta manera, se ha observado que las briquetas obtenidas por el procedimiento según la presente invención no solo tienen un contenido de ferrita de calcio suficientemente alto, sino que las briquetas
5 presentan una resistencia mecánica representada por el índice de la prueba Shatter, especialmente interesante.

En efecto, en el procedimiento según la presente invención, las briquetas horneadas tienen un índice la prueba Shatter inferior al 8%, más especialmente inferior al 6%, preferentemente inferior al 4%, más especialmente inferior al 3%, o incluso alrededor del 2%.

10 Esto significa que, según la presente invención, se llega a producir briquetas muy resistentes, cuya pérdida debida a las briquetas rotas o a la formación de finos durante su transporte se reducen significativamente y que es posible contrarrestar los inconvenientes de las briquetas conocidas, que a menudo generan una pérdida que va hasta más del 20% de la cal viva debido a la generación de finos durante el transporte a la planta de preparación de acero y debido a la manipulación y el transporte al
15 interior de la planta de preparación de acero.

Convenientemente, el procedimiento según la presente invención comprende una etapa de reciclado de finos de dicha etapa de formación de briquetas y/o de dicha etapa de tratamiento térmico y una etapa de introducción de estos finos en dicha etapa de mezcla.

En otra variante más según la presente invención, el procedimiento según la presente invención
20 comprende el pretratamiento de briquetas en atmósfera modificada que contiene al menos 2% en volumen de CO₂ y como máximo 30%, en particular como máximo 20%, convenientemente como máximo 15%, preferentemente como máximo 10% en volumen de CO₂ con respecto a dicha atmósfera modificada.

En otra realización especialmente conveniente, dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo es un
25 compuesto cálcico-magnesiano con coacción suave o media, preferentemente coacción suave.

En efecto, en el procedimiento según la presente invención, es conveniente que el compuesto cálcico-magnesiano en forma de mezcla homogénea, también sea suficientemente reactivo, de manera que forme con el compuesto briquetas cohesivas después del tratamiento térmico. Además, en la utilización en los convertidores para formar escoria, es conveniente que el compuesto cálcico-magnesiano vivo sea
30 suficientemente reactivo.

Los compuestos cálcico-magnesianos vivos, como la cal viva, se producen industrialmente por coacción de calizas naturales en diferentes tipos de hornos, como los hornos rectos (hornos regenerativos de doble flujo, hornos anulares, hornos rectos convencionales, etc.) o bien también en hornos rotatorios. La calidad del compuesto cálcico-magnesiano, como por ejemplo la cal viva, especialmente su reactividad al agua, y
35 la consistencia de esta calidad, están en parte relacionadas con el tipo de horno utilizado, las condiciones de utilización del horno, la naturaleza de la piedra caliza de cuyo resultado es el compuesto cálcico-magnesiano vivo, o incluso la naturaleza y cantidad del combustible utilizado. Por lo tanto, es teóricamente posible producir una amplia gama de compuestos cálcico-magnesianos vivos, como por ejemplo la cal viva con reactividades al agua que van desde las más explosivas a las lentas.

40 Convenientemente, dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo es cal viva.

Generalmente, la obtención de una cal viva por horneado suave (900-1000°C) permite obtener una cal bastante reactiva mientras que la obtención de una cal poco reactiva pasa por un sobrehorneado a temperatura más alta (1200-1400°C). El sobrehorneado conduce muy a menudo a producir una calidad de la cal viva menos estable en términos de reactividad al agua porque la operación de calcinación se realiza
45 en una zona térmica donde evolución textural de la cal viva es bastante sensible. Esta cal viva sobrehorneada es además más cara de producir que una cal viva más suave, ya que necesita utilizar temperaturas más altas, pero también porque, salvo que se utilicen hornos dedicados, la producción de esta cal viva sobrehorneada conduce a inter-campañas de producción para alternar con la producción de cales vivas suaves que se utilizan más corrientemente, lo que no sucede sin plantear problemas de
50 estabilización de las condiciones de calcinación y por lo tanto problemas de estabilización de la calidad.

Las cales vivas obtenidas mediante horneado suave presentan generalmente superficies específicas medidas por manometría de adsorción de nitrógeno después de desgasificación al vacío a 190°C durante al menos 2 horas y calculadas según el método BET multipunto tal como se describe en la norma ISO 9277: 2010E superiores a 1 m²/g, mientras que las cales vivas sobrehorneadas generalmente presentan
55 superficies muy por debajo de 1 m²/g.

En el contexto de esta invención, la reactividad de la cal viva se mide utilizando el ensayo de reactividad al agua de la norma europea EN 459-2: 2010 E. Por lo tanto, se agregan 150 g de cal viva con agitación

en un Dewar cilíndrico de 1,7dm³ de capacidad que contiene 600 cm³ agua desionizada a 20°C. La cal viva se lleva en forma de finos de tamaño comprendido entre 0 y 1 mm. La agitación a 250 rpm se lleva a cabo mediante paleta específica. La evolución de la temperatura se mide en función del tiempo, lo que permite trazar una curva de reactividad. De esta curva se puede deducir el valor t₆₀, que es el tiempo necesario para alcanzar 60°C.

La reactividad de la dolomita horneada se mide utilizando esta misma prueba de reactividad. En este caso, se agregan 120 g de dolomita horneada (dolomita viva - dolime en inglés) con agitación en una Dewar cilíndrico de 1,7dm³ de capacidad que contiene 400 cm³ de agua desionizada a 40°C. La dolomita horneada se lleva en forma de finos de tamaño comprendido entre 0 y 1 mm. La agitación a 250 revoluciones por minuto se realiza mediante una paleta específica. La evolución de la temperatura se mide en función del tiempo, lo que permite trazar una curva de reactividad. De esta curva se puede deducir el valor t₇₀, que es el tiempo necesario para alcanzar 70°C.

La composición según la presente invención comprende preferentemente un compuesto cálcico-magnesiano de cocción suave o media, preferentemente suave que por lo tanto necesariamente es relativamente reactivo proporcionando así briquetas reactivas.

Según la presente invención, un compuesto cálcico-magnesiano de cocción suave o media, preferentemente suave, se caracteriza por un valor de t₆₀ inferior a 10 min, preferentemente 8 min, preferentemente 6 min, y aún más preferentemente 4 min cuando el compuesto cálcico-magnesiano es una cal viva y por un valor t₇₀ inferior a 10 min, preferentemente 8 min, preferentemente 6 min, y aún más preferentemente 4 min cuando el compuesto cálcico-magnesio es una dolomita horneada.

En una realización particular del procedimiento según la presente invención, el procedimiento comprende, antes de dicha alimentación de una mezcla pulverulenta homogénea:

i. una alimentación de un mezclador con al menos el 40% en peso de un compuesto cálcico-magnesiano vivo expresado en equivalente de CaO+MgO en relación con el peso de dicha composición y con al menos el 20%, preferentemente al menos el 25%, más preferentemente al menos 30%, de manera preferida al menos 35% en peso de un compuesto a base de hierro expresado en equivalente de Fe₂O₃ con respecto al peso de dicha composición, teniendo dicho compuesto a base de hierro una distribución de granulométrica muy fina caracterizada por una tamaño medio d₅₀ inferior a 100 µm, preferentemente 50 µm así como un tamaño d₉₀ inferior a 200 µm, preferentemente inferior a 150 µm, preferentemente inferior a 130 pm, más preferentemente inferior a 100 pm; y

ii. una mezcla de dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo con dicho compuesto a base de hierro durante un período predeterminado, suficiente para obtener una mezcla homogénea en polvo de dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo y dicho compuesto a base de hierro.

Más especialmente, en el procedimiento según la presente invención, aunque se puede agregar un aglutinante o lubricante directamente a la alimentación de la prensa de rodillos, dicho aglutinante o lubricante se agrega al mezclador, en el que dicho aglomerante o lubricante está incluido en dicha mezcla de polvo homogéneo.

En otra realización concreta del proceso según la presente invención, dicho compuesto cálcico-magnesiano contiene al menos el 10% en peso de cal viva en forma de partículas trituradas en relación con el peso de dicha composición.

Convenientemente, dicho compuesto cálcico-magnesiano según la presente invención contiene al menos 40% en peso, preferentemente al menos 50% en peso, preferentemente 60% en peso, especialmente al menos 65% en peso, en particular al menos 70% en peso, preferentemente al menos 80% en peso, convenientemente al menos 90% en peso, o incluso 100% en peso de cal viva en forma de partículas trituradas en relación con el peso de dicha composición.

A la cal viva en forma de partículas trituradas se le denomina finos de cal provenientes de la molienda de la cal viva y, por lo tanto, correspondiente a una reducción dimensional de la caliza. La molienda se puede realizar indistintamente al inicio del mineral bruto salido del horno y/o salido del silo o bien inicio del mineral bruto salido del horno y/o salido del silo previamente cribados. La trituración se puede realizar utilizando diferentes tipos de trituradoras (trituradora de impacto, trituradora de martillo, trituradora de doble rotor, trituradora cónica, etc.), ya sea en circuito abierto (sin bucle de recirculación) o en circuito cerrado (bucle de recirculación).

La cal viva en forma de partículas trituradas (también llamada cal de molienda) se distingue de la cal de cribado. Se llama cal de cribado los finos de la cal provenientes del cribado de la cal. La granulometría se define por el tamaño de la criba. Por ejemplo, una cal cribada a 3 mm conduce a la obtención de una cal de cribado de 0-3 mm. Por lo tanto, el cribado en el mineral en bruto a la salida del horno conduce a una cal de cribado "primario". El cribado en el mineral en bruto a la salida del silo de almacenamiento total conduce a una cal de cribado "secundario".

En el sentido de la presente invención, se entiende por cal viva en forma de partículas trituradas, finos de cal que generalmente contienen más más de muy finas que los finos de cal de cribado. Por lo tanto, si se consideran, por ejemplo, los finos de 0-3 mm, los finos de cal viva en forma de partículas trituradas contendrán normalmente al menos el 30% en peso, con mayor frecuencia al menos el 40% en peso, o incluso al menos el 50% en peso de muy finos inferiores a 100 μm , mientras que los finos de cal de cribado contendrán a menudo como máximo el 25% en peso, o incluso como máximo el 15% en peso de muy finos inferiores a 100 μm .

La composición química de los finos de cal de trituración es generalmente más homogénea que la de los finos de cal de cribado. Así, si se considera, por ejemplo, una caliza de 10-50 mm horneada con un combustible que genera cenizas como el carbón (lignito, hulla, antracita, etc.) o incluso el coque de petróleo, y que se caracterizan los finos de 0-3 mm resultantes de la molienda o el cribado de esta caliza, se constatará que la fracción 0-200 μm de los finos 0-3 mm que resulta de la trituración tiene una química similar a la de la fracción 200 μm -3 mm, mientras que la fracción 0-200 μm 0-3 mm finos resultantes del cribado contiene más impurezas que la de la fracción 200 μm - 3 mm.

Los finos de cal de molienda son generalmente más reactivos que los finos de cal de cribado. Por lo tanto, para la cal viva de cocción suave, si se mide la reactividad del agua (norma EN459) de los finos de 0-3 mm, los finos de molienda normalmente tienen valores de t_{60} inferiores a 5 min allí donde los finos de cribado presentan a menudo valores de t_{60} superiores a 5 min.

En efecto, ha surgido de manera sorprendente, sin que sea posible actualmente explicar las razones, que la adición de cal viva en forma de partículas trituradas a una concentración de al menos el 10% en peso con respecto al peso de las briquetas permitan obtener una resistencia mecánica a la caída muy mejorada. Un contenido tan bajo que el 10% en peso permite obtener una mejora significativa en la resistencia mecánica, aunque el contenido de partículas trituradas puede ser de hasta el 100% en peso.

Más especialmente, dicha cal viva en forma de partículas trituradas es una cal viva de cocción suave o de cocción mediana, preferentemente de cocción suave, caracterizándose dicha cal viva en forma de partículas trituradas por un valor t_{60} inferior a 10 minutos, preferentemente inferior a 8 min, preferentemente inferior a 6 min, y más preferentemente inferior a 4 min.

Otras realizaciones del procedimiento según la invención se indican en las reivindicaciones adjuntas.

Esta resistencia mecánica, evaluadas por la prueba Shatter, para briquetas en bruto que tienen contenidos en compuestos a base de hierro inferiores al 40% es especialmente interesante porque estas briquetas en bruto pueden ser posteriormente tratadas térmicamente, según una realización de la invención, en un horno rotatorio en el que estas briquetas están por lo tanto sometidas a caídas repetidas.

En el sentido de la presente invención, dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo comprende uno o más compuestos cálcico-magnesianos vivos. El compuesto cálcico-magnesiano vivo se selecciona del grupo que consiste en cal viva (cálcica), cal de magnesio, cal dolomítica viva, dolomita calcinada y sus mezclas, preferentemente en forma de partículas, tales como partículas a la salida de un cribado, de una trituración, polvos de filtros y su mezcla. Dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo puede por lo tanto considerarse como un componente cálcico-magnesiano de la composición en forma de briquetas, que pueden contener otros compuestos.

En una forma concreta de la invención, dicha mezcla en polvo comprende como máximo el 97% en peso, preferentemente como máximo el 90% en peso, de manera preferida como máximo el 88%, en algunas realizaciones como máximo el 60% en peso de equivalente CaO + MgO con respecto al peso de dicha composición.

En una realización de la invención, un aglutinante o un lubricante, más concretamente seleccionado del grupo formado por aglutinantes de origen mineral tales como cementos, arcillas, silicatos, aglutinantes de origen vegetal o animal, tales como las celulosas, almidones, gomas, alginatos, pectina, colas, aglutinantes de origen sintético, tales como polímeros, ceras, lubricantes líquidos como aceites minerales o siliconas, lubricantes sólidos tales como talco, grafito, parafinas, estearatos, en particular estearato de calcio, estearato de magnesio y sus mezclas, preferentemente estearato de calcio y/o estearato de magnesio, con un contenido comprendido entre 0,1 y 1% en peso, preferentemente entre 0,15 y 0,6% en peso, más preferentemente entre 0,2 y 0,5% en peso con respecto al peso total de la composición puede añadirse durante la mezcla en el proceso según la presente invención.

La invención también se refiere al uso de una composición en forma de briquetas horneadas de acuerdo con la presente invención en la siderurgia, en concreto en los convertidores de oxígeno o en los hornos de arcos eléctricos.

Más concretamente, las briquetas horneadas según la presente invención se utilizan en convertidores de oxígeno o en hornos de arcos eléctricos, mezclados con briquetas de compuestos cálcico-magnesianos vivos o con guijarros de compuestos cálcico-magnesianos vivos.

En efecto, durante los primeros minutos del proceso de refinado, no hay suficiente escoria disponible en la cuba de reacción para que comience efectivamente la reacción de desfosforación en los procesos del estado de la técnica. La utilización de la composición según la presente invención, por lo tanto estimulada con fundentes, resulta que se funde más deprisa que la cal en rocas, y ayuda a formar una escoria líquida

5 antes al principio del proceso, en comparación con los procesos convencionales, debido a una mezcla homogénea y la elaboración de esta mezcla homogeneizada que permite acelerar aún más el proceso de formación de escoria y minimizar la formación de componentes de la escoria de alto punto de fusión, tales como los silicatos de calcio que se forman habitualmente durante el proceso mencionado anteriormente del estado de la técnica.

10 La invención también se refiere al uso de una composición en forma de briquetas horneadas en un proceso de refinado de metal fundido, en concreto de desfosforación de metal fundido y/o de desulfuración de metal fundido y/o de reducción de la pérdida en metal refinado en la escoria.

La utilización de una composición en forma de briquetas horneadas según la presente invención en un proceso de refinado de metal fundido comprende

15 - al menos una etapa de introducción de metal caliente y posiblemente residuos a base de hierro en un tanque,

- al menos una etapa de introducción de una composición en forma de briquetas horneadas según la presente invención,

- al menos una etapa de soplado de oxígeno en dicho tanque,

20 - al menos una etapa de formación de una escoria con dicha composición de briquetas en dicho tanque,

- al menos una etapa para obtener metal refinado que tiene un contenido reducido en compuestos fosforados y/o azufrados y/o un mayor contenido de metal refinado a partir del metal caliente por desfosforación y/o desulfuración, y

25 - al menos una etapa de descarga dicho metal refinado que tiene un contenido reducido de componentes fosforados y/o azufrados y/o aumentado en metal refinado.

La utilización según la presente invención comprende además posiblemente una etapa de adición de cal viva, preferentemente de cal viva en roca o compactos de cal viva, especialmente tabletas o briquetas de cal viva.

30 Otras formas de utilización según la invención se indican en las reivindicaciones adjuntas.

Otras características, detalles y ventajas de la invención surgirán de la descripción dada a continuación, de modo no restrictivo y haciendo referencia a los ejemplos y a las figuras.

La figura 1 es un gráfico de la superficie específica BET y del volumen poroso BJH en función del contenido en equivalente Fe_2O_3 en las briquetas según la presente invención.

35 La figura 2 es una gráfica del Índice de la prueba Shatter (Shatter Test Index - STI) en función del contenido en equivalente Fe_2O_3 en las briquetas horneadas y en bruto según la presente invención.

La figura 3 es un gráfico del % de Fe_2O_3 convertido en ferritas de calcio en función del contenido en equivalente Fe_2O_3 en las briquetas horneadas según la presente invención.

40 La figura 4 es un gráfico del % de Fe_2O_3 convertido en ferritas de calcio en función del contenido en equivalente Fe_2O_3 en las briquetas horneadas según la presente invención.

La figura 5 muestra fotografías de secciones de diferentes briquetas de composiciones según la presente invención.

45 La presente invención se refiere a un procedimiento para hacer briquetas de partículas finas de compuestos cálcico-magnesianos y compuestos a base de hierro, teniendo dicho compuesto a base de hierro una distribución de tamaño de partícula muy fina caracterizada por un tamaño medio d_{50} inferior a 100 μm , preferentemente inferior a 50 μm así como un tamaño d_{90} inferior a 200 μm , preferentemente inferior a 150 μm , preferentemente inferior a 130 μm , más preferentemente inferior a 100 μm .

50 El proceso de fabricación de briquetas según la invención comprende una alimentación de una mezcla pulverulenta que comprende al menos un compuesto cálcico-magnesiano vivo, comprendiendo dicha mezcla al menos 40% en peso de $CaO+MgO$ equivalente en relación con el peso de dicha composición y presentando una relación molar Ca/Mg mayor o igual a 1, preferentemente mayor o igual a 2, más especialmente mayor o igual a 3 y un compuesto a base de hierro que tiene una distribución granulométrica muy fina caracterizada por un tamaño medio d_{50} inferior a 100 μm , preferiblemente 50 μm

- así como un tamaño d_{90} inferior a 200 μm , preferentemente inferior a 150 μm , preferiblemente inferior a 130 μm , más preferiblemente inferior a 100 μm ; en donde dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo que comprende al menos el 40% en peso de CaO + MgO equivalente también comprende al menos una fracción de partículas de compuesto cálcico-magnesiano que tienen un tamaño de partícula $\leq 90 \mu\text{m}$, que
- 5 además comprende al menos 20% en peso de CaO equivalente con relación al peso de dicha mezcla en polvo y en el que dicho compuesto a base de hierro que está presente con un contenido de al menos 20% en peso, preferentemente de al menos 25% en peso, más preferentemente de al menos 30% en peso, en especial de al menos 35% en peso con respecto al peso total de dicha mezcla en polvo.
- Convenientemente, según la presente invención, dicha fracción de partículas de compuesto cálcico-magnesiano tienen un tamaño de partícula $\leq 90 \mu\text{m}$ que contiene como máximo 60% en peso de CaO
- 10 equivalente en relación con el peso de dicha mezcla en polvo.
- Según lo anterior de la invención, no solo se mejora la formación de ferrita de calcio y tiene un rendimiento de conversión de óxido de hierro a ferrita de calcio de aproximadamente el 90%, sino también el equilibrio entre la formación de ferritas monocálcicas y dicálcicas pueden controlarse. En efecto, ha
- 15 resultado interesante desde un punto de vista industrial poder controlar la proporción de ferritas dicálcicas con respecto a la proporción de ferritas monocálcicas en función de necesidades y viceversa.
- La mezcla sustancialmente homogénea en la que el compuesto a base de hierro se distribuye de manera homogénea se alimenta a una prensa de rodillos, también denominada a veces prensa tangencial, por ejemplo una prensa Komarek, Sahut Konreur, Hosokawa Bepex, Köppern.
- 20 En la prensa de rodillos, la mezcla homogénea en polvo se comprime, opcionalmente en presencia de un aglutinante o un lubricante, más especialmente seleccionado del grupo que consiste en aglutinantes de origen mineral tales como cementos, arcillas, silicatos, aglutinantes de origen vegetal o animal, tales como celulosas, almidones, gomas, alginatos, pectina, colas, aglutinantes de origen sintético, tales como
- 25 polímeros, ceras, lubricantes líquidos, tales como aceites minerales o siliconas, lubricantes sólidos tales como talco, grafito, parafinas, estearatos, en particular el estearato de calcio, el estearato de magnesio y mezclas de los mismos, preferentemente el estearato de calcio y/o el estearato de magnesio, con un contenido comprendido entre 0,1 y 1% en peso, preferentemente entre 0,15 y 0,6% en peso, más preferentemente entre 0,2 y 0,5% en peso con relación al peso total de dichas briquetas.
- En la utilización, los rodillos de la prensa de rodillos desarrollan velocidades lineales en la periferia de los rodillos comprendidas entre 10 y 100 cm/s, preferentemente comprendidas entre 20 y 80 cm/s, y presiones lineales comprendidas entre 60 y 160 kN/cm. preferentemente comprendidas entre 80 y 140
- 30 kN/cm, e incluso más preferentemente comprendidas entre 80 y 120 kN/cm.
- Considerando un ángulo de $\frac{1}{2}$ grado en el que se aplica la presión lineal sobre la superficie de las abrazaderas, se puede calcular una presión superficial que es igual a la presión lineal dividida por $\frac{1}{2} \cdot \pi \cdot D / 360$, donde D es el diámetro de las abrazaderas expresado en cm. La presión superficial está comprendida entre 300 y 500 MPa, preferentemente entre 300 y 450 MPa, y aún más preferentemente
- 35 entre 350 y 450 MPa.
- Al final de la compresión, se obtiene la composición de cálcico-magnesiana en forma de briquetas en bruto y se recogen estas últimas.
- 40 En el procedimiento según la presente invención, las briquetas en bruto recogidas se tratan térmicamente a una temperatura entre 900°C y 1.200°C, más preferentemente entre 1.050°C y 1.200°C, más preferentemente entre 1.100°C y 1.200°C inclusive. El tiempo de tratamiento térmico se lleva a cabo preferentemente durante un período predeterminado comprendido entre 3 y 20 minutos, con la obtención
- 45 de briquetas horneadas en las que dicho óxido de hierro se convierte en ferrita de calcio y forma una matriz de ferrita de calcio en la que partículas de compuesto cálcico-magnesiano se dispersan.
- Dicha matriz debe entenderse como una fase continua a base de ferrita de calcio en la que se dispersan partículas de compuesto cálcico-magnesiano vivo, en particular de cal viva. Se distingue el caso en el que dichas partículas de compuesto cálcico-magnesiano vivo son de pequeño tamaño, de modo que se funden visualmente en la matriz a base de ferrita de calcio del caso en que las partículas del compuesto
- 50 cálcico-magnesiano vivo son de mayor tamaño apareciendo como inclusiones de compuesto cálcico-magnesiano vivo en dicha matriz.
- Concretamente, la distinción mencionada anteriormente se materializa recurriendo a una sección de una briqueleta según la invención, en la que se practica una microscopia electrónica de barrido acoplada a un análisis dispersivo en energía. Haciendo esto se observa en dos dimensiones (la superficie del corte) un
- 55 objeto inicialmente en tres dimensiones (la briqueleta) pero también las partículas que componen la briqueleta. Por lo tanto, las partículas de compuesto cálcico-magnesiano que también aparecen en dos dimensiones en el plano de corte. Como es costumbre asimilar partículas en tres dimensiones a esferas y determinar su tamaño por el diámetro de la esfera equivalente (tamaño "tridimensional"), se asimila en la presente invención la superficie de corte de la partícula a un disco equivalente y su tamaño

- "bidimensional" el diámetro equivalente de este disco. Más específicamente, los tamaños bidimensionales se calculan mediante un programa que hace para cada partícula de compuesto cálcico-magnesiano vivo dispersado en la matriz continua de ferrita de calcio la suma de la dimensión más pequeña y la más grande dividida por dos de la superficie de corte. Esta suma dividida por dos representa el diámetro del disco equivalente
- 5
- En este sentido, se considera que las partículas del compuesto cálcico-magnesiano vivo se funden o se confunden en dicha matriz (fase continua) de ferrita de calcio cuando dichas partículas del compuesto cálcico-magnesiano vivo tienen un tamaño bidimensional inferior a 63 μm , observables por microscopía electrónica de barrido acoplada a análisis de energía dispersiva, en una sección de la briqueta.
- 10 En una realización de la invención, el tratamiento térmico de las briquetas en bruto se lleva a cabo en un horno rotatorio a alta temperatura, posiblemente equipado con un precalentador
- Alternativamente, el tratamiento térmico se lleva a cabo en un horno horizontal tal como un horno de túnel, un horno de túnel, un horno de carretillas, un horno de rodillos o un horno de cinta de malla. Alternativamente, se puede usar cualquier otro tipo de horno convencional, pero que no dé lugar a una alteración de la integridad de los compactos, por ejemplo debido a un desgaste excesivo.
- 15 El enfriamiento puede llevarse a cabo convencionalmente en la parte inferior del horno, fuera del horno, como por ejemplo en un refrigerante vertical a contracorriente para el aire de refrigeración o también en un enfriador de lecho fluidizado para el aire de refrigeración en caso de templado.
- 20 En una realización concreta, el enfriamiento a la salida del tratamiento térmico se lleva a cabo rápidamente en menos de 15 minutos, preferentemente en menos de 10 minutos, en lecho fluidizado por aire de refrigeración.
- El análisis semicuantitativo de los compuestos a base de hierro (óxidos de hierro Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , ferritas de calcio CaFe_2O_4 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) se realiza a partir de un difractograma de rayos X por el método Rietveld.
- 25 Este método consiste en simular un difractograma a partir de un modelo cristalográfico de la muestra, después ajustar los parámetros de este modelo para que el difractograma simulado esté lo más cerca posible del difractograma experimental. Como resultado del análisis semicuantitativo, se verifica que la cantidad total de hierro expresada en Fe_2O_3 equivalente no difiere en más del 10% con relación a los valores obtenidos por XRF. El porcentaje de hierro total en forma de ferritas de calcio se obtiene mediante una simple división (Fe en las ferritas dividido por Fe en todos los compuestos a base de hierro).
- 30 En una variante conveniente del proceso según la presente invención, dicha mezcla en polvo comprende además menos del 10% de partículas de compuesto vivo cálcico-magnesiano que tiene un tamaño de partícula $\geq 90 \mu\text{m}$ y $\leq 5 \text{mm}$ con respecto al peso total de dicha mezcla en polvo.
- De esta manera, las briquetas obtenidas por el proceso según la presente invención presentan una homogeneidad granulométrica relativa, es decir, que la briqueta, cuando se corta, tiene una composición granular en la mayor parte de su volumen. Se observa así una fase continua, formada por ferrita de calcio, de un compuesto de cálcico-magnesiano, como por ejemplo de cal viva y opcionalmente de un compuesto a base de hierro, como el óxido de hierro, dependiendo del contenido inicial en la briqueta en bruto de compuesto cálcico-magnesiano, de componente cálcico en éste, de compuesto a base de hierro.
- 35 En otra variante conveniente del procedimiento según la presente invención, dicha mezcla en polvo comprende además entre el 10% y 60% de partículas de compuesto cálcico-magnesiano vivo que tienen un tamaño de partícula $\geq 90 \mu\text{m}$ y $\leq 5 \text{mm}$ con relación al peso total de dicha mezcla en polvo.
- Una alternativa conveniente según la invención es proporcionar inclusiones de compuestos cálcico-magnesianos vivos, en particular de cal viva dispersada en la fase continua (matriz) de ferrita de calcio, como se describió anteriormente. En efecto, el compuesto cálcico-magnesiano vivo está disponible *in situ* en el lugar donde las ferritas de calcio han favorecido la formación de la escoria, actuando como fundente para permitir que el compuesto cálcico-magnesiano vivo actúe de inmediato.
- 45 En esta variante conveniente del procedimiento, se ha identificado que durante el corte de una briqueta horneada obtenida según la presente invención, la superficie de corte estaba espolvoreada de la inclusión de un compuesto cálcico-magnesiano y/o de cal viva, lo que permite disponer de esta última en forma de cal viva sin reaccionar para formar ferritas de calcio y, por lo tanto, permaneciendo disponible para su uso en forma de cal viva, como por ejemplo en la industria siderúrgica, para la formación de escoria, por ejemplo. El contenido en estas inclusiones de compuestos cálcico-magnesianos puede ser más o menos importante como se indica a continuación en el apartado que se refiere a las briquetas horneadas según la presente invención.
- 50 Más especialmente, en el procedimiento según la presente invención, al menos dicho compuesto a base de hierro está presente en un contenido mayor o igual al 20% en peso con respecto al peso total de dicha mezcla en polvo.
- 55

Cuando el contenido de compuesto a base de hierro, más especialmente de óxido de hierro con una distribución granulométrica muy fina, es de menos 20% en peso con respecto al peso de la mezcla en polvo, pero también que la presencia de CaO en el compuesto de cálcico-magnesiano en forma de partículas muy finas ($d_{30} < 90 \mu\text{m}$) es de al menos 20% en peso, no solo ha mejorado la formación de ferrita de calcio y tiene un rendimiento de conversión de óxido de hierro a ferrita de calcio d aproximadamente el 90%, sino también el equilibrio entre la formación de ferritas monocálcicas y ferritas dicálcicas se orienta hacia la formación de ferritas dicálcicas, especialmente cuando los contenidos en CaO y Fe_2O_3 equivalentes muy finos se equilibran. En efecto, ha resultado interesante desde el punto de vista industrial poder controlar la proporción de ferritas dicálcicas con relación a la proporción de ferritas monocálcicas en función de las necesidades y viceversa.

En una realización preferida del procedimiento según la presente invención, el % de cal viva en la fracción de compuesto cálcico-magnesiano vivo que presenta un tamaño de partículas $< 90 \mu\text{m}$ respecto al total del % en peso de dichas partículas de cal viva en la fracción de compuesto cálcico-magnesiano vivo que tiene un tamaño de partícula $< 90 \mu\text{m}$ y el % de Fe_2O_3 equivalente de dicho compuesto a base de hierro con una distribución granulométrica muy fina es $\geq 30\%$, preferentemente $\geq 32\%$, más preferentemente $\geq 34\%$, aún más preferentemente $\geq 36\%$.

En efecto, se ha encontrado de manera conveniente que es posible influir y controlar la proporción de ferrita mono-cálcica y ferrita dicálcica durante la cocción de las briquetas adaptando el % en peso de CaO equivalente que tiene un tamaño de partícula $< 90 \mu\text{m}$ con respecto al total del % en peso de dichas partículas de cal viva. Cuando el % en peso de cal viva en la fracción de compuesto cálcico-magnesiano vivo que tiene un tamaño de partículas $< 90 \mu\text{m}$ con relación al total de % en peso de cal viva en la fracción de compuesto caico-magnesio que tiene un tamaño de partícula $< 90 \mu\text{m}$ y el % en Fe_2O_3 equivalente de dicho compuesto a base de hierro con una distribución granulométrica muy fina es $\geq 30\%$, preferentemente $\geq 32\%$, más preferentemente $\geq 34\%$, de manera particularmente preferente $\geq 36\%$; el horneado de las briquetas favorecerá más bien la formación de ferrita dicálcica ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$).

Esto significa que si:

P1 representa el porcentaje en la mezcla de polvo destinado a hacer briquetas de las partículas del compuesto cálcico-magnesiano vivo cuyo tamaño es inferior a $90 \mu\text{m}$ (fracción de compuesto de cálcico-magnesiano que tiene un tamaño de partículas $< 90 \mu\text{m}$),

P2 representa el porcentaje en la mezcla de polvo destinado a hacer briquetas de partículas de compuesto cálcico-magnesiano cuyo tamaño es superior a $90 \mu\text{m}$,

P3 representa el porcentaje del compuesto a base de hierro (de distribución granulométrica muy fina) en la mezcla pulverulenta destinada a la fabricación de briquetas,

C1 representa el porcentaje de CaO equivalente en las partículas de compuesto cálcico-magnesiano vivo cuyo tamaño es inferior a $90 \mu\text{m}$

C2 representa el porcentaje de CaO equivalente en las partículas del compuesto de cálcico-magnesiano cuyo tamaño es superior a $90 \mu\text{m}$

C3 representa el porcentaje de Fe_2O_3 equivalente en el compuesto a base de hierro (distribución granulométrica muy fina)

Entonces, la relación másica " $P1/(P1 + P3)$ " es un parámetro clave que debe controlarse para formar predominantemente ferritas monocálcicas o sea predominantemente ferritas dicálcicas mayoritarias, generalmente la relación másica " $P1.C1/(P1.C1+P3.C3)$ " es una de las posibilidades de la formación de la ferrita monocálcica mayoritaria o la ferrita dicálcica mayoritaria.

En tal caso de la figura, dicho tratamiento térmico es preferentemente un tratamiento térmico a una temperatura menor o igual a 1.150°C , preferentemente menor o igual a 1.100°C , más especialmente mayor o igual a 900°C , preferentemente según la relación (duración predeterminada)(temperatura de tratamiento térmico 1.000°C) > 5 .

El porcentaje P2 es un parámetro clave que debe controlarse para formar briquetas con o sin inclusiones de compuesto cálcico-magnesiano vivo que tenga un tamaño superior a $63 \mu\text{m}$.

En otra realización, dicho compuesto a base de hierro comprende al menos el 50% en peso, preferentemente al menos el 60% en peso, más preferentemente al menos el 70% en peso, más preferentemente al menos el 80% en peso, y de manera particular más del 95% en peso de óxido de hierro en forma de magnetita Fe_3O_4 con relación al peso total del compuesto a base de hierro expresado en Fe_2O_3 equivalente,

En otra variante preferida del procedimiento según la presente invención, el % en peso de CaO equivalente que tiene un tamaño de partículas $< 90 \mu\text{m}$ con respecto al total del % en peso de CaO

ES 2 730 811 T3

equivalente que tiene un tamaño de partículas $< 90 \mu\text{m}$ de dicho compuesto a base de hierro es < 40 , preferentemente < 38 , más preferentemente $< 36\%$ para influir en la formación por horneado de briquetas, de ferritas monocálcicas.

- 5 En tal caso de la figura, dicho tratamiento térmico es un tratamiento térmico a una temperatura menor o igual a 1.150°C , preferentemente menor o igual a 1.100°C , más especialmente mayor o igual a 900°C , preferentemente según la relación (duración predeterminada)/(temperatura de tratamiento térmico $- 1.000^\circ\text{C}$) > 5 , lo que permite favorecer aún más la formación de ferritas monocálcicas.

- 10 Más especialmente, en esta variante del procedimiento según la presente invención, dicho compuesto a base de hierro comprende al menos 50% en peso, preferentemente al menos 60% en peso, más preferentemente al menos 70% en peso, más preferentemente al menos 80% en peso y, en particular, más del 95% en peso de óxido de hierro en forma de hematita Fe_2O_3 con respecto al peso total del compuesto a base de hierro expresado en Fe_2O_3 equivalente.

Al menos el 40% , preferentemente al menos el 50% , preferentemente al menos el 60% e incluso preferentemente al menos el 70% del hierro total está en forma de ferritas de calcio.

- 15 La cuantificación de las ferritas de calcio se lleva a cabo por análisis DRX/Rievelde después de moler las briquetas, como en el caso de las briquetas en bruto.

Las briquetas horneadas de la presente invención tienen un índice de prueba Shatter ("STI", es decir, porcentaje máscico de finos inferiores a 10 mm después de 4 caídas de 2 m) inferior al 6% , independientemente del contenido de compuestos a base de hierro.

- 20 También se caracterizan por una superficie específica mayor o igual a $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

La porosidad es mayor o igual al 20% , preferentemente el 22% , preferentemente el 24% .

Las briquetas horneadas tienen una densidad aparente comprendida entre $2,0$ y $3,0$ y preferentemente entre $2,2$ y $2,8$,

- 25 Las briquetas horneadas tienen buena resistencia al envejecimiento. Así, cuando se exponen a una atmósfera húmeda que contiene, por ejemplo, de 5 a $15 \text{ g}/\text{m}^3$ de humedad absoluta, la degradación de sus propiedades mecánicas (STI) no interviene más allá del 4% del aumento de peso, preferentemente $4,5\%$ de aumento de peso, y aún más preferentemente 5% de ganancia de peso, después de la reacción de hidratación de la cal viva CaO en cal apagada $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

30 Ejemplos

Ejemplo 1.- Preparación de finos de cal viva de molienda y preparación piloto de briquetas

- Se han preparado finos de cal viva triturados a partir de una cal de roca de horneado suave producida en un horno regenerativo de flujo paralelo. La trituración se realiza en un molino de martillos equipado con una cribla de 2 mm y un bucle de recirculación para tamaños superiores a 2 mm . Estos finos triturados de cal viva contienen un 29% de partículas de tamaño inferior a $90 \mu\text{m}$ ($d_{30} < 90 \mu\text{m}$), 71% de partículas mayores de $90 \mu\text{m}$, 37% de partículas mayores de $500 \mu\text{m}$, 21% de partículas mayores de 1 mm y 1% de partículas entre 2 y 3 mm . El valor t_{60} de la prueba de reactividad del agua es de $0,9 \text{ min}$. La superficie específica BET (medida por la manometría de adsorción de nitrógeno después de la desgasificación al vacío a 190°C durante al menos dos horas y calculada según el método BET multipuntos tal como se describe en la norma ISO 9277: 2010E) es de $1,7 \text{ m}^2/\text{g}$. Estos finos de cal viva de molienda contienen $95,7\%$ de CaO y $0,8\%$ de MgO en peso.

Se utiliza un mezclador de polvo Gericke GCM4S0 con una capacidad de 10 dm^3 , equipado con palas normales de 7 cm de radio utilizadas en rotación a 350 rpm (es decir, $2,6 \text{ m/s}$). Este mezclador se usa en modo continuo para preparar una mezcla que consiste en:

- 45 - finos de cal viva, posiblemente de finos de cal de molienda,
- finos de óxido de hierro,
- polvo de estearato de calcio.

El caudal total del polvo es de 300 kg/h y el tiempo de residencia es de $3,5 \text{ s}$.

- 50 La mezcla obtenida es muy homogénea. Esto significa que el contenido en Fe para diferentes muestras de 10 g tomados de la mezcla final está siempre situado en más o menos el 5% del valor medio.

Se utiliza una prensa tangencial equipada con abrazaderas de un diámetro de 604 mm y una anchura de 145 mm para la producción de briquetas con un volumen teórico de $7,2 \text{ cm}^3$ con forma de jabón (4 filas de

ES 2 730 811 T3

67 bolsillos por abrazadera, es decir, 268 bolsillos por abrazadera) y pueden desarrollar una presión lineal que va hasta 120 kN/cm.

5 A partir de 10 toneladas de la mezcla, la prensa tangencial se alimenta y compacta a una velocidad de 12 revoluciones por minuto (es decir, una velocidad lineal de 38 cm/s) a una presión lineal de 120 kN/cm (es decir, una presión superficial calculada de 455 MPa para ángulo de 0,5 grados).

10 Se obtienen casi varias toneladas de briquetas con un volumen promedio de 8,4 cm³, un peso medio de 21,4 g y una densidad media de 2,4. Estas briquetas tienen una longitud de alrededor de 36 mm, una anchura de alrededor de 26 mm y un espesor de alrededor de 15,8 mm. Estas briquetas desarrollan un volumen de poro total de mercurio (determinado por porosimetría por intrusión de mercurio según la parte 1 de la norma ISO 15901-1: 2005E que consiste en dividir la diferencia entre la densidad estructura, medida a 2.068 bar (30.000 psia), y la densidad aparente medida a 0,035 bar (0,51 psia) por densidad estructural).

15 La reactividad al agua de las briquetas se determina agregando una cantidad predeterminada de estas briquetas, previamente molidas en forma de finos de tamaño comprendido entre 0 y 1 mm, a 600 ml de agua a 20°C, de manera que correspondan a 150 g. cal viva.

Se hace una prueba Shatter a partir de 10 kg de estas briquetas realizando sucesivamente 4 caídas desde 2 m. Se pesa la cantidad de finos inferiores a 10 mm generados al final de estas 4 caídas.

20 La distribución de la granulometría de las partículas a base de hierro en la composición en forma de briqueta se determina por microscopia electrónica de barrido y cartografía de rayos X, acoplada al análisis de imagen.

Las briquetas se caracterizan también realizando un tratamiento térmico (horneado / retirada del horno en caliente) en varias de estas briquetas, después de lo cual se prepara un polvo de granulometría inferior a 80 µm. Esto se caracteriza por difracción de rayos X y se realiza una cuantificación de fases por análisis Rietveld.

25 Ejemplos 2 a 9

30 Las briquetas en bruto se producen según la invención con cal viva de molienda que contiene partículas de tamaños comprendidos entre 0 y 2 mm, pero que presentan diferentes perfiles granulométricos y contenidos de óxido de hierro de tipo hematita, expresados en Fe₂O₃ equivalente que oscilan entre 10% y 60%. El óxido de hierro utilizado en estos ejemplos se caracteriza por una d₁₀ de 0,5 µm, d₅₀ de 12,3 µm y d₉₀ de 35,7 µm. En cada ejemplo, las partículas de cal viva de molienda de tamaño comprendido entre 0 y 2 mm presentan al menos un 30% de partículas que son inferiores a 90 µm. El protocolo de preparación se describe en el ejemplo 1.

35 Las briquetas en bruto de la misma composición se trataron térmicamente a 1100°C o 1.200°C durante 20 minutos para obtener briquetas horneadas con diferentes contenidos en cal viva y en compuestos a base de hierro. La composición de las briquetas, así como los tratamientos térmicos realizados se muestran en la tabla 1. Para estas briquetas en bruto y horneadas, se llevaron a cabo varias pruebas y se describen a continuación con ayuda de las figuras 1 a 4.

La figura 1 presenta un gráfico que muestra:

40 - La evolución de la superficie específica (SSA) BET en función del contenido de compuestos a base de hierro expresado en Fe₂O₃ equivalente, para briquetas en bruto;

- la evolución de la porosidad en función del contenido en compuesto a base de hierro, expresada en Fe₂O₃ equivalente, para briquetas en bruto;

45 - la evolución de la superficie específica (SSA) BET en función del contenido en compuesto a base de hierro expresado en Fe₂O₃ equivalente, para briquetas horneadas que se han sometido a un tratamiento térmico (TT) de 1.100°C durante 20 minutos; y

- la evolución de la porosidad en función del contenido en compuesto a base de hierro expresado en Fe₂O₃ equivalente, para las briquetas horneadas que se han sometido a un tratamiento térmico (TTA) a 1.100°C durante 20 minutos.

50 Como se puede ver, estas evoluciones de porosidad y de superficie específica disminuyen ligeramente de manera lineal con el contenido en compuesto a base de hierro para las briquetas en bruto y horneadas. Las briquetas horneadas presentan una superficie específica inferior a las de las briquetas en bruto, mientras que tienen una mayor porosidad para contenidos idénticos de compuestos a base de hierro.

La figura 2 presenta un gráfico que muestra:

- la evolución del índice de la prueba Shatter para briquetas en bruto, en función de los contenidos en compuestos a base de hierro expresados en Fe_2O_3 equivalente; y
- la evolución del número de la prueba Shatter para las briquetas horneadas que han sido tratadas térmicamente a una temperatura (TT) de 1.100°C durante 20 minutos, dependiendo del contenido de compuestos a base de hierro expresado como Fe_2O_3 equivalente.

- 5 Como se puede observar, los índices de la prueba Shatter son inferiores al 20% para briquetas en bruto con un contenido en compuestos a base de hierro expresados en Fe_2O_3 equivalente inferiores al 40%, mientras que para las briquetas horneadas, todas las pruebas de Shatter son inferiores al 10% o incluso 6%.
- 10 La figura 3 presenta un gráfico que muestra la evolución del rendimiento del compuesto a base de hierro (óxido de hierro) convertido en ferrita de calcio, en función de su contenido en óxido de hierro expresado en Fe_2O_3 equivalente, así como sus cantidades de óxido de hierro convertido en ferrita monocalcica y ferrita dicálcica. El tratamiento térmico se realiza en lecho estático durante 20 min a 1.100°C en un horno de túnel en briquetas de 100 mm de espesor.
- 15 Como se puede observar, el rendimiento de conversión a ferrita de calcio comienza a disminuir para los contenidos de óxido de hierro expresados en Fe_2O_3 equivalente superiores al 40%. El porcentaje de ferritas monocalcicas pasa por un máximo para contenidos en óxido de hierro de 40%. El porcentaje de formación de ferritas dicálcicas disminuye con el contenido en óxido de hierro.
- 20 La figura 4 presenta la evolución del contenido de ferritas de calcio expresado en Fe_2O_3 equivalente en las briquetas horneadas en función del contenido de óxido de hierro expresado en Fe_2O_3 equivalente en las briquetas en bruto antes del tratamiento térmico.
- 25 Como puede observarse, los contenidos de ferritas de calcio en las briquetas horneadas aumentan con el contenido en óxido de hierro en las briquetas en bruto. No obstante, esta evolución pasa por un máximo del 50% en contenido de ferritas de calcio para contenidos en óxido de hierro en las briquetas en bruto en un intervalo comprendido entre 40 y 45%, para disminuir a continuación a contenidos de ferritas de calcio de aproximadamente 40% para contenidos en óxido de hierro en las briquetas en bruto del 60%.
- 30 No obstante, es posible aumentar el rendimiento de conversión del óxido de hierro en las ferritas de calcio por encima del 90% y obtener contenidos en ferritas de calcio en las briquetas horneadas por encima del 50%, incluso por encima del 70%, por ejemplo, aumentando la temperatura del tratamiento térmico hasta 1200°C u optimizando la molienda de la cal viva a fin de aumentar la proporción de partículas de cal viva inferior a $90\ \mu\text{m}$, o una combinación de una u otra. Se han realizado varios ejemplos y medido y presentado en la tabla 1.

ES 2 730 811 T3

Tabla 1

Ejemplos	% Fe ₂ O ₃ equivalente	Temperatura de tratamiento térmico	Tipo de CaO	% conversión en ferritas de calcio	% de ferritas de calcio en la briqueta horneada	% de CaFe ₂ O ₄ en peso de ferritas de calcio	% de Ca ₂ Fe ₂ O ₅ en peso de ferritas de calcio
Ej. 2	20%	1.200°C	CaO < 2 mm, del que 30% < 90 µm	95%	31%	7	93
Ej. 3	30%	1.200°C	CaO < 2 mm, del que 30% < 90 µm	98%	47%	22,5	77,5
Ej. 4	40%	1.200°C	CaO < 2 mm, del que 30% < 90 µm	98%	58%	55,3	44,7
Ej. 5	50%	1.200°C	CaO < 2 mm, del que 30% < 90 µm	97%	74%	39,4	60,6
Ej. 6	50%	1.100°C	50% de (CaO < 2 mm, del que 30% < 90 µm) + 50% de CaO < 90 µm	90%	65%	69,9	30,1
Ej. 7	50%	1.100°C	100% de CaO < 90 µm	96%	73%	47,2	52,8
Ej. 8	50%	1.200°C	50% de (CaO < 2 mm, del que 30% < 90 µm) + 50% de CaO < 90 µm	99%	76%	43,9	56,1
Ej. 9	50%	1.100°C	CaO < 2 mm, del que 30% < 90 µm	61%	43%	82,6	17,4

Como puede observarse en la tabla 1, es posible optimizar los diferentes parámetros porcentuales de óxido de hierro, temperatura de tratamiento térmico, granulometría de la cal viva, para obtener rendimientos de conversión de óxido de hierro en ferrita de calcio superiores al 70%, preferiblemente superiores al 80%, más preferiblemente superiores al 90% con al menos 40% en peso de ferritas de calcio en forma de ferritas monocálcicas.

En el ejemplo 4, las briquetas horneadas que tienen un rendimiento de conversión a ferrita de calcio del 98% y que contienen un 55,3% en peso de ferrita monocálcica con respecto a la cantidad de ferritas de calcio se producen después del tratamiento térmico a 1200°C durante 20 minutos en briquetas en bruto que contienen aproximadamente un 40% en peso de hematita y un 60% en peso de cal viva que tiene un d_{97} igual a 2 mm y un d_{30} igual a 90 μm (es decir, un 30% de partículas inferiores a 90 μm) en presencia de aproximadamente 0,25% en peso de estearato de calcio, en función del peso total de las briquetas en bruto.

En el ejemplo 6, las briquetas horneadas que tienen un rendimiento de conversión de ferrita de calcio del 90% y que contienen 69,9% en peso de ferrita de monocálcica con relación a la cantidad de ferritas de calcio se producen después del tratamiento térmico a 1.100°C durante 20 minutos en briquetas en bruto que contienen aproximadamente 50% en peso de hematita y 25% en peso de cal viva que tiene un d_{97} igual a 2 mm y un d_{30} igual a 90 μm (es decir, 30% de partículas inferiores a 90 μm) y 25% en peso de cal viva que tiene un d_{97} igual a 90 μm , en presencia de aproximadamente 0,25% en peso de estearato de calcio, con relación al peso total de las briquetas en bruto.

En el ejemplo 7, las briquetas horneadas que tienen un rendimiento de conversión de ferrita cálcica del 96% y que contienen 47,2% en peso de ferrita monocálcica con respecto a la cantidad de ferritas de calcio se producen después del tratamiento térmico a 1.100°C durante 20 minutos en briquetas en bruto que contienen aproximadamente 50% en peso de hematita y 50% en peso de cal viva que tiene una d_{100} igual a 90 μm . El rendimiento de ferrita monocálcica se puede aumentar reduciendo la temperatura del tratamiento térmico a 1.100°C, en presencia de 0,25% en peso de estearato de calcio, con relación al peso total de las briquetas en bruto.

En el ejemplo 8, las briquetas horneadas que tienen un rendimiento de conversión del 99% en ferrita de calcio y que contienen el 43,9% en peso de ferrita monocálcica con respecto a la cantidad de ferritas de calcio se producen después del tratamiento térmico a 1.200°C durante 20 minutos en briquetas en bruto que contienen aproximadamente 50% en peso de hematita y 25% en peso de cal viva que tiene un d_{97} igual a 2 mm y un d_{30} igual a 90 μm (es decir, 30% de partículas inferiores a 90 μm) y 25% en peso de cal viva que tiene un valor igual a 90 μm , en presencia de aproximadamente 0,25% en peso de estearato de calcio, con relación al peso total de las briquetas en bruto,

En el ejemplo 9, las briquetas horneadas que tienen un rendimiento de conversión del 61% en ferrita de calcio y que contienen 82,6% en peso de ferrita monocálcica con respecto a la cantidad de ferritas de calcio se producen después del tratamiento térmico a 1.100°C durante 20 minutos en briquetas en bruto que contienen aproximadamente 50% en peso de hematita y 50% en peso de cal viva que tienen un d_{97} igual a 2 mm y una d_{30} igual a 90 μm (es decir, 30% de partículas inferior a 90 μm). El rendimiento en ferrita monocálcica se puede aumentar al aumentar la cantidad en peso de cal viva que tiene un d_{100} igual a 90 μm , en presencia de aproximadamente 0,25% en peso de estearato de calcio, en relación con el peso total de las briquetas en bruto.

Puede ser conveniente en un proceso de refinado de metal tener una cantidad de ferrita monocálcica superior al 40% en peso ya que la ferrita monocálcica tiene un punto de fusión más bajo que la ferrita dicálcica, lo que puede acelerar la disolución de briquetas en la escoria.

También es posible optimizar los diferentes parámetros de porcentaje de óxido de hierro, la temperatura de tratamiento térmico, la granulometría de la cal viva, a fin de obtener rendimientos de conversión de óxido de hierro en ferrita de calcio superiores al 70%, preferiblemente superiores al 80%, más preferiblemente superiores al 90% con al menos 40% en peso de ferritas de calcio en forma de ferritas dicálcicas. Aunque es posible que en el ejemplo 7 obtener a 1.100°C durante 20 minutos, 52,8% de ferritas dicálcicas en relación con la cantidad de ferritas de calcio, la mayoría de los demás ejemplos demuestran que la formación de al menos 40% de ferritas dicálcicas en relación con la cantidad de ferritas de calcio se favorece cuando las briquetas se someten a un tratamiento térmico de 1200°C durante 20 minutos.

Puede ser conveniente optimizar los parámetros del proceso a fin de obtener al menos 40% de ferritas dicálcicas con relación a la cantidad en peso de ferritas de calcio, a fin de obtener más ferritas dicálcicas de una temperatura de fusión más elevada con relación a la temperatura de fusión de la ferrita monocálcica y por lo tanto minimizar el riesgo de fusión de las briquetas en el horno.

La figura 5 muestra las fotografías de las secciones de las briquetas de los ejemplos 2 a 9. Las texturas de las briquetas horneadas de los ejemplos 2 a 9 se han analizado por microscopía electrónica de barrido acoplado al análisis dispersivo en energía al efectuar un corte de estas briquetas, encapsulando estas

briquetas en una resina y puliendo la superficie de corte. Estos análisis permiten reconstruir una cartografía de la distribución de cada elemento en una sección de las briquetas. Un programa informático de análisis de imágenes permite combinar las cartografías obtenidas para cada elemento y medir la distribución del tamaño y la cobertura relativa de cada elemento.

- 5 Así, se ha demostrado para las briquetas de los Ejemplos 2 a 9 que la ferrita de calcio forma una matriz (o fase continua) en la que se dispersan partículas de cal viva (fase discontinua). Se puede obtener una matriz de ferrita de calcio después del tratamiento térmico durante 20 minutos a temperaturas entre 900°C y 1.200°C, preferiblemente entre 1.050°C y 1200°C de briquetas en bruto que contienen al menos 20% en peso de partículas de compuesto cálcico-magnesiano, preferiblemente en forma de cal viva y al menos 20% en peso de óxido de hierro que tiene un d_{90} inferior a 200 μm , preferiblemente inferior a 150 μm , más preferiblemente inferior a 100 μm y un d_{50} inferior a 50 μm . Los tamaños bidimensionales de partículas de cal dispersadas en la matriz se calculan mediante un programa que promedia la dimensión más pequeña y más elevada de cada partícula de cal viva en la matriz de ferritas de calcio. Las partículas se clasifican en un primer grupo de partículas cuyo tamaño bidimensional es inferior a 63 μm y superior al límite de detección del aparato de medición, y un segundo grupo de partículas cuyo tamaño bidimensional es superior a 63 μm . La tabla 2 a continuación muestra, para las briquetas de los ejemplos 2 a 9, las cubiertas relativas de la matriz de ferrita de calcio, las partículas de cal viva inferiores a 63 μm y las partículas de cal viva superiores a 63 μm en la sección de corte de cada briqueta.

Tabla 2

	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
Matriz (% de cobertura superficial)	41	50	52	72	70	83	80	54
CaO < 63 μm (% de cobertura superficial)	2	3	2	4	8	11	4	4
CaO > 63 μm (% de cobertura superficial)	56	47	46	24	22	6	17	42

20

Los porcentajes de cobertura superficial de partículas de cal viva superiores a 63 μm son inferiores al 25% para briquetas horneadas con un contenido de ferritas de calcio superior al 60% en peso de la composición.

Ejemplo 10

- 25 Las briquetas en bruto se han fabricado con 38,85% en peso de óxido de hierro en forma de magnetita Fe_3O_4 con un d_{97} de 150 μm y con 60,9% en peso de cal viva que tiene un d_{97} inferior a 2 mm y un d_{30} inferior a 90 μm , así como 0,25% en peso de estearato de calcio, con relación al peso de la briqueta. El tratamiento térmico se ha efectuado en un lecho estático de tres capas de briquetas durante 20 minutos a 1.100°C para obtener briquetas horneadas y el porcentaje en peso de hierro convertido en ferrita monocálcica es del 8%, mientras que el porcentaje de ferrita de hierro convertida en ferrita dicálcica es del 82%.

30 Ejemplo 11

- 35 Las briquetas en bruto se han fabricado con 39,9% en peso de óxido de hierro en forma de hematita Fe_2O_3 que se caracteriza por un d_{10} de 0,5 μm , d_{50} de 12,3 μm y d_{90} de 35,7 μm y con 59,85% en peso de cal viva que tiene un d_{97} inferior a 2 mm y un d_{30} inferior a 90 μm y 0,25% en peso de estearato de calcio con relación al peso de la briqueta. Las briquetas en bruto obtenidas se trataron térmicamente en las mismas condiciones que en el ejemplo 17 a fin de obtener briquetas horneadas. En este caso, el porcentaje de hierro convertido en ferrita monocálcica es del 65% en peso y el porcentaje de hierro convertido en ferrita dicálcica es del 24% en peso.

Ejemplos 12 a 28.- Pretratamiento en atmósfera modificada que contiene CO_2 correspondiente respectivamente a los ensayos 1 a 17 en la Tabla 3.

- 40 En los ejemplos siguientes, las pruebas de resistencia a la compresión de las briquetas se han realizado con ayuda de un Pharmatron Multitest 50, del cual una de las placas está equipada con una punta. La presencia de una punta reduce la fuerza necesaria para conducir a la ruptura de las briquetas en comparación con una prueba de resistencia a la compresión realizada sin punta.

- 45 10 briquetas en bruto que contienen 59,85% en peso de cal viva similar a la utilizada en el ejemplo 1, 39,9% de Fe_2O_3 del ejemplo 11 y 0,25% de estearato de calcio se caracterizan por esta prueba de resistencia a la compresión. El valor medio es de 33 kg-fuerza.

Se realizan varios ensayos de pretratamiento variando los parámetros tal como se indica en la tabla 4. Se realizan horneando cada vez 10 nuevas briquetas en bruto en un horno eléctrico de 11 litros. Todos estos pretratamientos se llevan a cabo entre 20 y 450°C con un caudal de 10 litros por minuto de una mezcla de

ES 2 730 811 T3

gases formada por N₂, H₂O y CO₂. Las rampas de subida de temperatura están comprendidas entre 2 y 10°C/min.

Las concentraciones en volumen de H₂O en el gas están comprendidas entre 3,9 a 20,1%. Las concentraciones en volumen de CO₂ en el gas están comprendidas entre 0,9 y 9,1%.

- 5 Al final del pretratamiento, para cada ensayo, las 10 briquetas se caracterizan por la prueba de resistencia a la compresión. La totalidad de las 10 briquetas pretratadas se analiza además para determinar los aumentos de peso relacionados con la hidratación dm(H₂O)/m y la carbonatación dm(CO₂)/m. El conjunto de resultados se resume en la tabla 3.

- 10 Como se puede constatar, por encima del 2% en volumen de CO₂ en el gas que forma la atmósfera modificada, el pretratamiento lleva a consolidar las briquetas. Al contrario, por debajo del 2% en volumen de CO₂, las briquetas se vuelven menos cohesivas.

Tabla 3

	Pretratamiento térmico			Caracterización de briquetas pretratadas térmicamente			
	T (°C/min)	H ₂ O (% vol)	CO ₂ (% vol)	dm(CO ₂)/m (%)	dm(H ₂ O)/m (%)	crush test (kg-fuerza)	Evolución del crush test (%)
Prueba 1	3,0	6,0	2,0	0,74	0,73	55	67%
Prueba 2	9,0	6,0	2,0	0,43	0,44	50	52%
Prueba 3	3,0	18,0	2,0	0,95	1,67	43	29%
Prueba 4	9,0	18,0	2,0	0,42	1,03	33	-1%
Prueba 5	3,0	6,0	8,0	2,23	0,20	60	82%
Prueba 6	9,0	6,0	8,0	1,26	0,24	49	48%
Prueba 7	3,0	18,0	8,0	2,51	0,90	51	55%
Prueba 8	9,0	18,0	8,0	1,08	0,87	44	33%
Prueba 9	1,9	12,0	5,0	3,29	0,59	60	83%
Prueba 10	10,1	12,0	5,0	0,77	0,69	46	40%
Prueba 11	13,0	3,9	5,0	1,08	0,24	49	47%
Prueba 12	6,0	20,1	5,0	1,21	1,07	49	49%
Prueba 13	6,0	12,0	0,9	0,13	1,32	9	-74%
Prueba 14	6,0	12,0	9,1	1,82	0,46	60	81%
Prueba 15	6,0	12,0	5,0	1,03	0,64	45	36%
Prueba 16	6,0	12,0	5,0	1,11	0,51	49	48%
Prueba 17	6,0	12,0	5,0	1,25	0,68	57	74%

Ejemplo comparativo 4

- 15 Se han comparado los índices de la prueba Shatter con la fuerza de compresión en varias muestras de briquetas en bruto para establecer la correlación entre el índice de prueba Shatter y la fuerza de compresión. Las briquetas en bruto que se probaron incluían cal viva cuyo tamaño de partículas estaba comprendido entre 0 y 3 mm con diferentes contenidos en óxido de hierro, de 0 a 60% en peso y diferentes contenidos de lubricante, que oscilan entre 0,125 a 0,5% en peso, con relación al peso total de las briquetas. Los parámetros del proceso de fabricación de briquetas también se modificaron para garantizar que la población para establecer la correlación era lo suficientemente amplia.
- 20

ES 2 730 811 T3

Se requiere una fuerza de compresión superior a 144 kg, correspondiente a 144 kg (317,5 libras), para briquetas que tengan un índice de la prueba Shatter inferior al 10%.

Se entiende que la presente invención no está limitada de ninguna manera a las realizaciones descritas anteriormente y que pueden realizarse muchas modificaciones sin apartarse del alcance de las
5 reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Composición en forma de briquetas horneadas, que comprenden un compuesto cálcico-magnesiano vivo, preferentemente en forma de cal viva y un compuesto a base de hierro en forma de ferrita de calcio, caracterizada por que dicha ferrita de calcio forma una matriz en la que se dispersan partículas de compuesto cálcico-magnesiano vivo.
2. Composición en forma de briquetas horneadas según la reivindicación 1, caracterizada por que dichas partículas de compuesto cálcico-magnesiano vivo tienen un tamaño bidimensional inferior a 63 μm , observables por microscopía electrónica de barrido acoplada al análisis por energía dispersiva, en una sección de dicha briqueta.
3. Composición en forma de briquetas horneadas según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que comprende además partículas de compuesto cálcico-magnesiano vivo de tamaño bidimensional superior a 63 μm e inferior a 5 mm, observables por microscopía electrónica de barrido acoplada al análisis por energía dispersiva, en una sección de dicha briqueta.
4. Composición en forma de briquetas horneadas según la reivindicación 3, en la que dichas partículas de compuesto cálcico-magnesiano vivo de tamaño bidimensional superior a 63 μm y menor de 5 mm son observables por microscopía electrónica de barrido acoplada al análisis por energía dispersiva, en una sección de dicha briqueta cubren al menos el 20% de la superficie de dicha sección.
5. La composición en forma de briquetas horneadas Según la reivindicación 3 o la reivindicación 4, en la que dichas partículas de compuesto cálcico-magnesiano vivo de tamaño bidimensional mayor que 63 μm y menor de 5 mm, observables por microscopía electrónica de barrido acoplada al análisis por energía dispersiva, en una sección de dicha briqueta cubren como máximo el 60% de la superficie de dicha sección.
6. La composición en forma de briquetas horneadas según la reivindicación 3, en la que dichas partículas de compuesto cálcico-magnesiano vivo de tamaño bidimensional superior a 63 μm e inferior a 5 mm, observables por microscopía electrónica de barrido acoplada al análisis por energía dispersiva, en una sección de dicha briqueta cubren menos del 20%, preferentemente menos del 10% de la superficie de dicha sección.
7. Composición en forma de briquetas horneadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que al menos el 70% en peso, preferentemente el 80% en peso, más preferentemente el 90% en peso de dicho compuesto de hierro está en forma de ferritas de calcio.
8. Composición en forma de briquetas horneadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que al menos el 40% en peso, preferentemente el 50% en peso de dichas ferritas de calcio están en forma de ferrita monocálcica CaFe_2O_4 .
9. Composición en forma de briquetas horneadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que al menos el 40% en peso, preferentemente el 50% en peso de dichas ferritas de calcio están en forma de ferrita dicálcica $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.
10. Composición en forma de briquetas horneadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque presenta una superficie específica BET mayor o igual a 0,4 m^2/g , preferentemente mayor o igual a 0,6 m^2/g , más preferentemente mayor que o igual a 0,8 m^2/g .
11. Composición en forma de briquetas horneadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que presenta una porosidad mayor o igual al 20%, preferentemente mayor o igual al 22%, más preferentemente mayor o igual al 24%.
12. Composición en forma de briquetas horneadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que dichas briquetas horneadas tienen un índice de la prueba Shatter inferior al 10%, preferentemente inferior al 8%, convenientemente inferior al 6%, siendo dicho índice de la prueba Shatter el porcentaje másico de finos inferiores a 10 mm generados al final de 4 caídas desde 2 m a partir de 10 kg de producto, estando cuantificados los finos por medio de un tamizado a través de una criba de malla cuadrada de 10 mm al final de 4 caídas desde 2 m.
13. Procedimiento de fabricación de una composición en forma de briquetas horneadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende las etapas siguientes:
- mezcla de partículas de compuesto cálcico-magnesiano, preferentemente en forma de partículas de cal viva con partículas de un compuesto a base de hierro, preferentemente en forma de óxido de hierro para obtener una mezcla homogénea en polvo;
 - alimentación de una prensa de rodillos con dicha mezcla homogénea en polvo,

ES 2 730 811 T3

- compresión en dicha prensa de rodillos de dicha mezcla homogénea en polvo, con la obtención de una composición cálcico-magnesiana en forma de briquetas en bruto,

5 caracterizado por que dichos rodillos de la prensa de rodillos desarrollan velocidades lineales en la periferia de los rodillos entre 10 y 100 cm/s, preferentemente entre 20 y 80 cm/s, y presiones lineales comprendidas entre 60 y 160 kN/cm, preferentemente comprendidas entre 80 y 140 kN/cm, y de manera aún más preferente comprendidas entre 80 y 120 kN/cm por que dichas briquetas son briquetas horneadas, comprendiendo además el procedimiento un tratamiento térmico de dichas briquetas en bruto a una temperatura entre 1050°C y 1.200°C durante un tiempo comprendido entre 5 y 25 minutos, preferentemente entre 10 y 20 minutos; realizándose dicha etapa de mezcla con una fracción de partículas de compuesto cálcico-magnesiano que presenta al menos 30% en peso de partículas $\leq 90 \mu\text{m}$, que comprende al menos un 20% en peso de CaO equivalente en relación con el peso total de dicha mezcla homogénea en polvo, y con al menos el 20% en peso de partículas de hierro que tienen un d_{90} inferior a 200 μm , preferentemente inferior a 150 μm , más preferentemente inferior a 130 μm y de la manera más preferente, inferior a 100 μm .

10 14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que comprende además una etapa de reciclado de finos de dicha etapa de formación de briquetas y/o dicha etapa de tratamiento térmico y una etapa de introducción de estos finos en dicha etapa de mezcla.

15 15. Procedimiento según la reivindicación 13 o 14, que comprende además un pretratamiento de las briquetas en atmósfera modificada que contiene al menos 2% en volumen de CO_2 y como máximo 10% en volumen de CO_2 con respecto a dicha atmósfera modificada.

20 16. Utilización de la composición en forma de briquetas horneadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en un proceso de refinado de un metal.

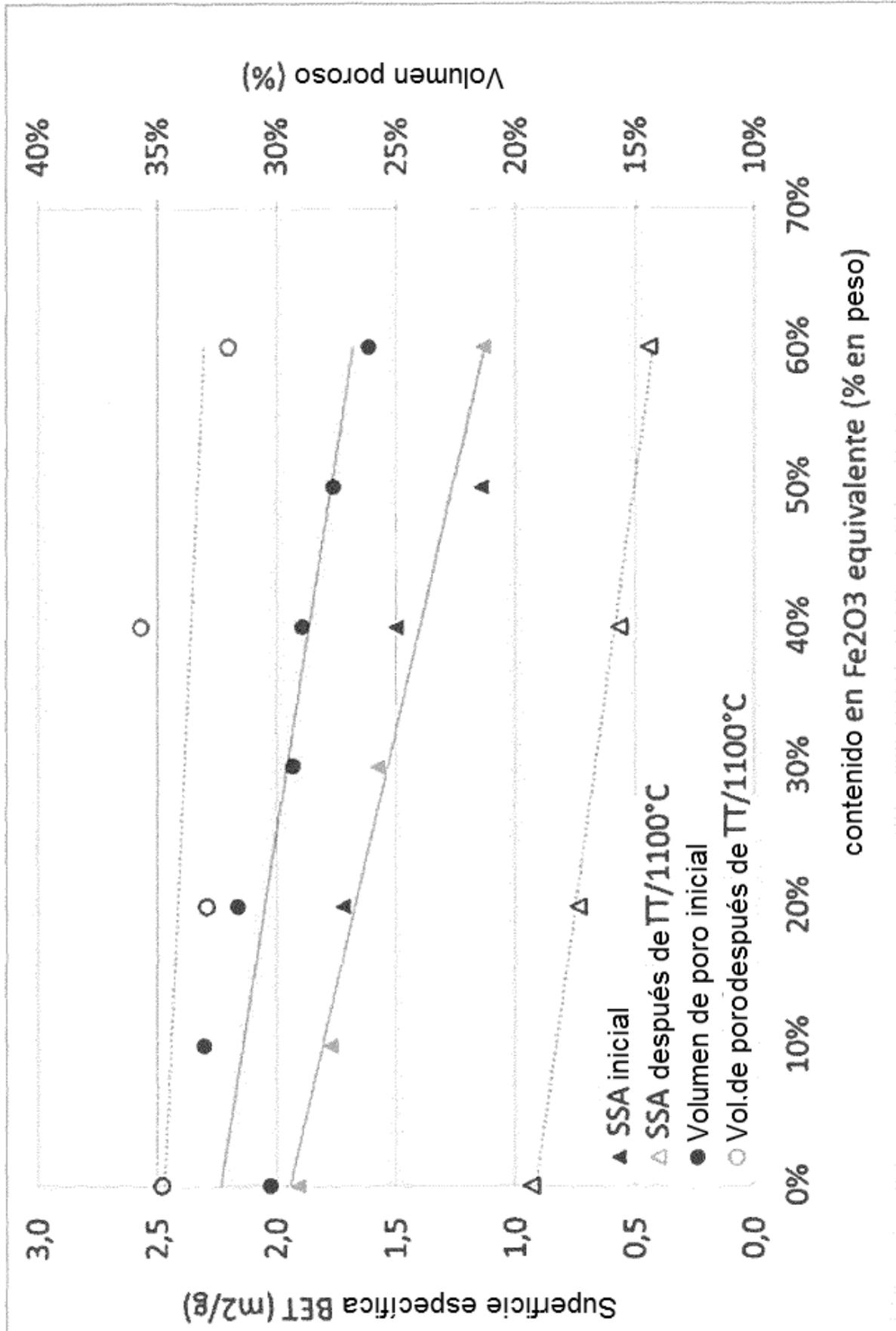


Fig. 1
contenido en Fe₂O₃ equivalente (% en peso)

Fig. 1

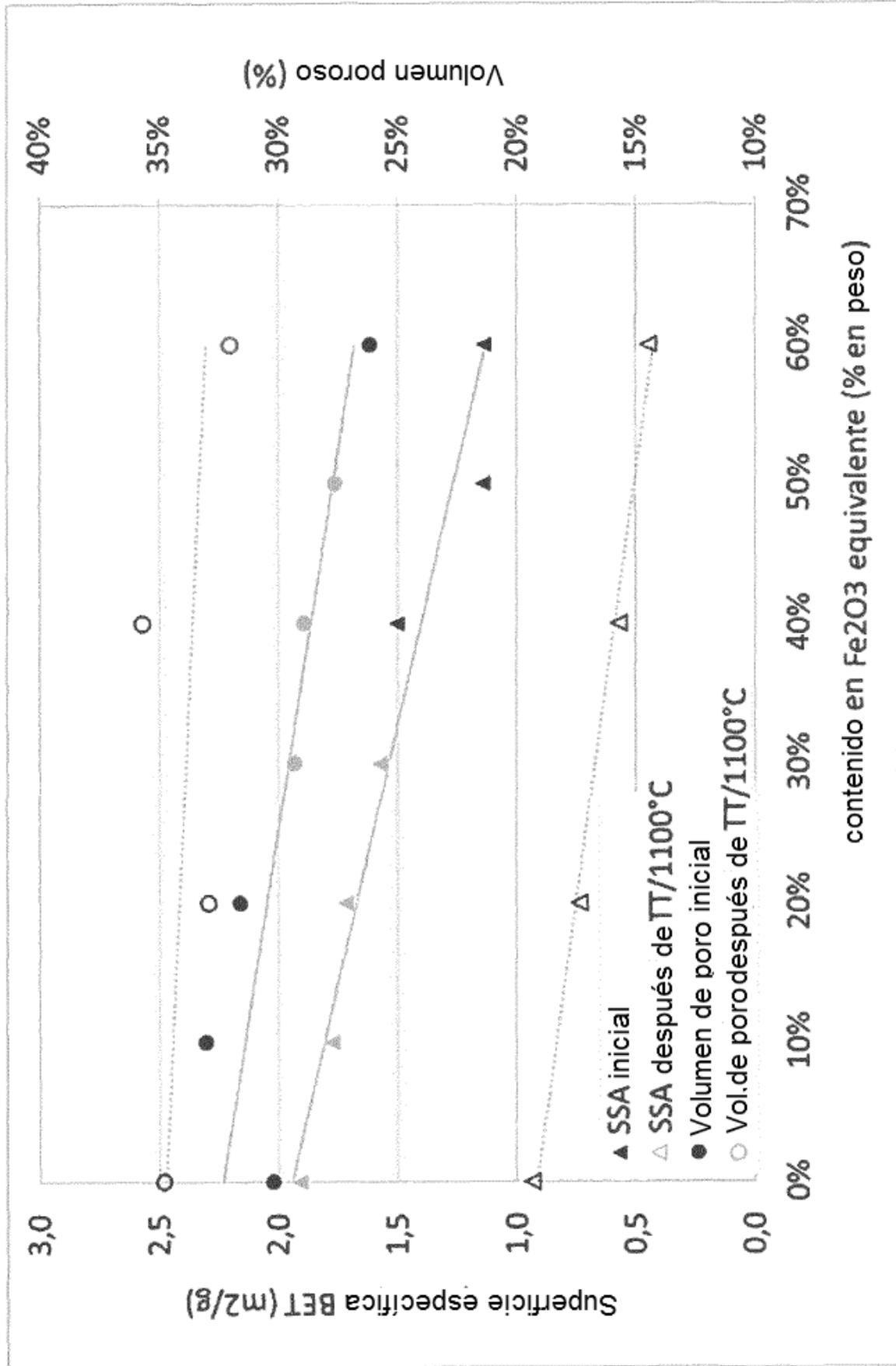


Fig. 2
contenido en Fe₂O₃ equivalente (% en peso)

Fig. 2

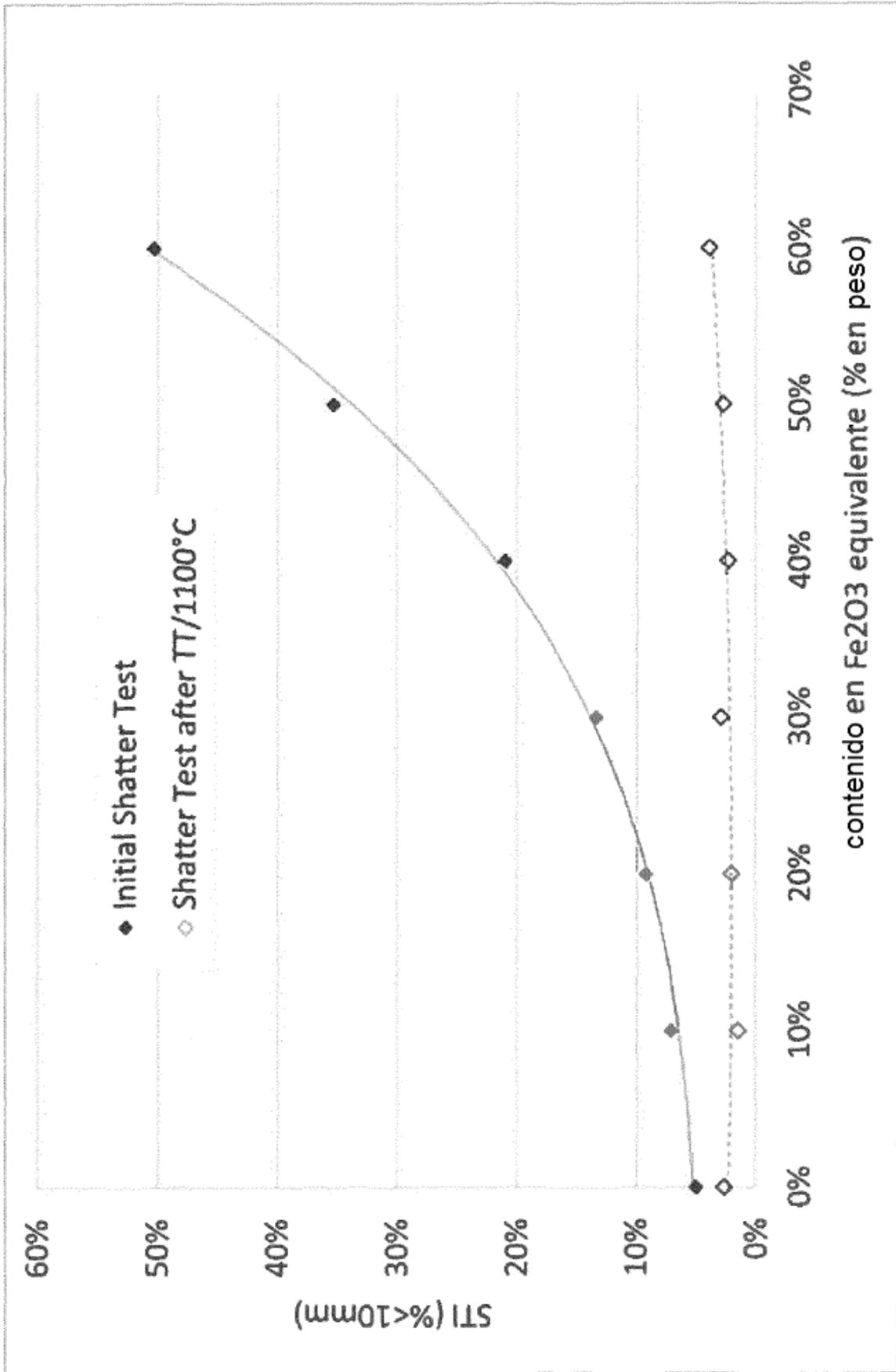
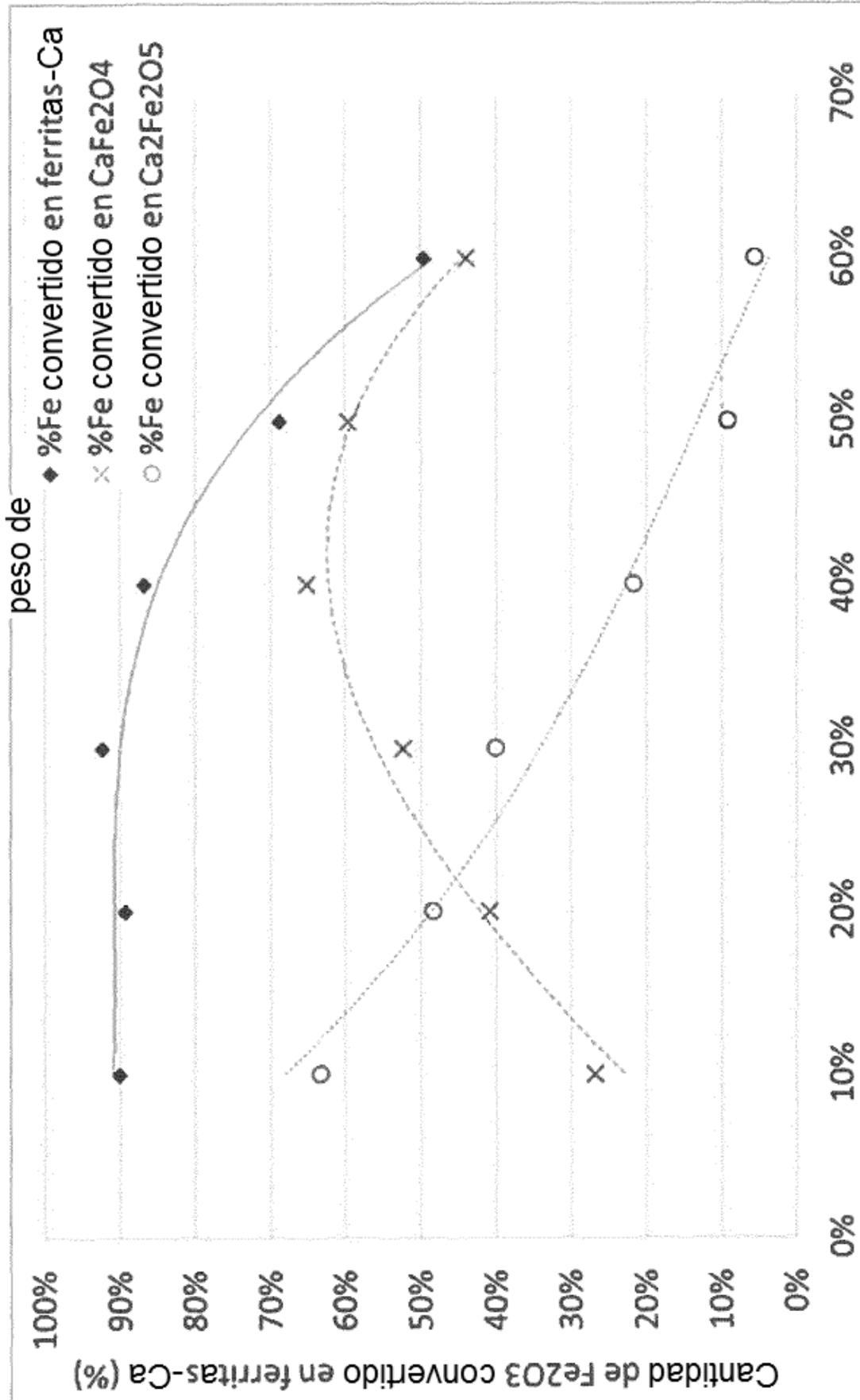
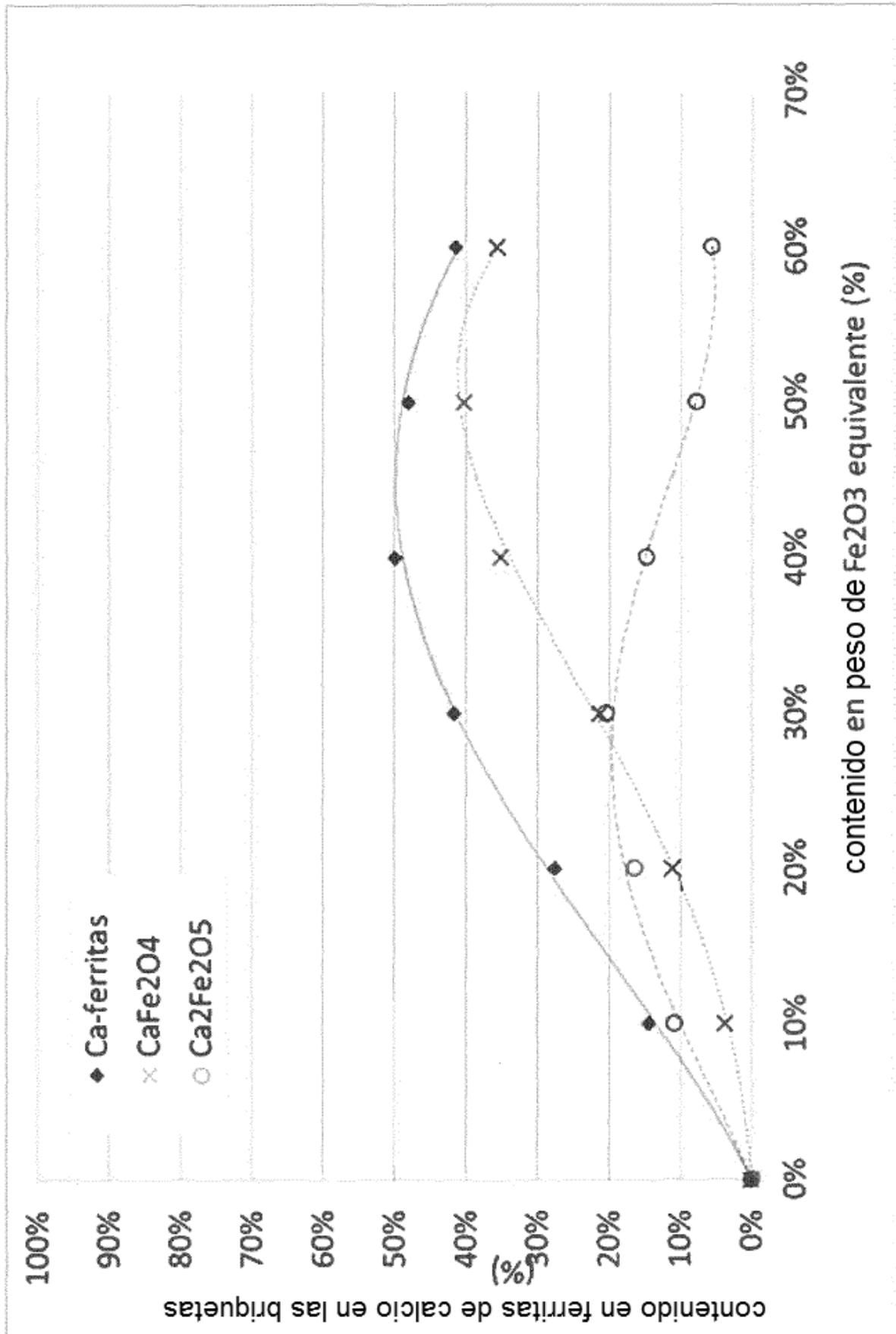


Fig. 3



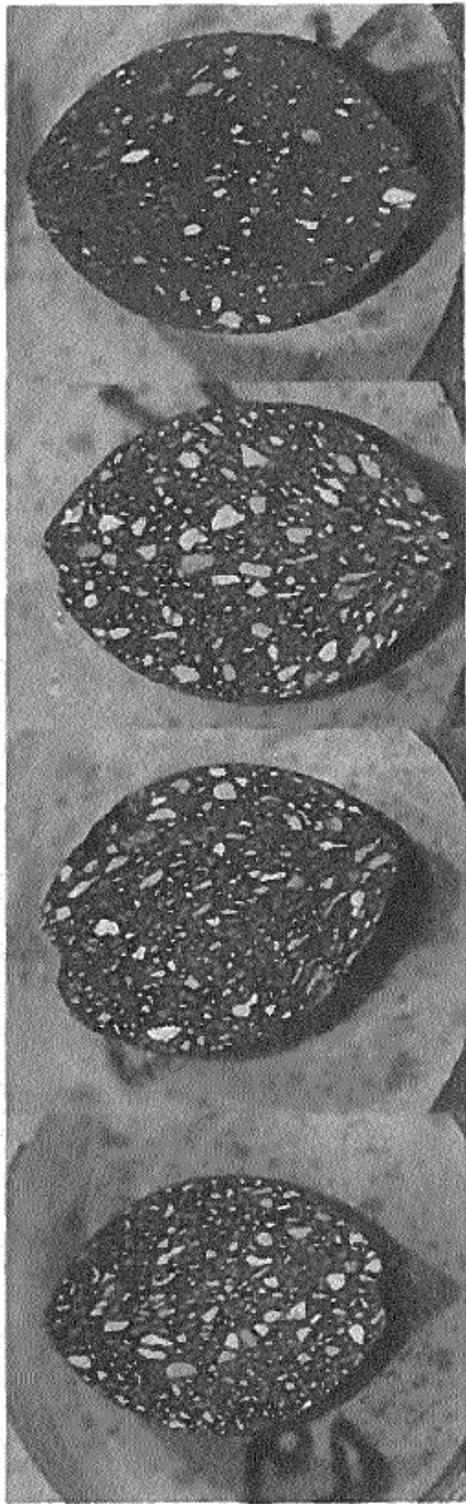
contenido en peso de Fe2O3 equivalente (%)

Fig. 4

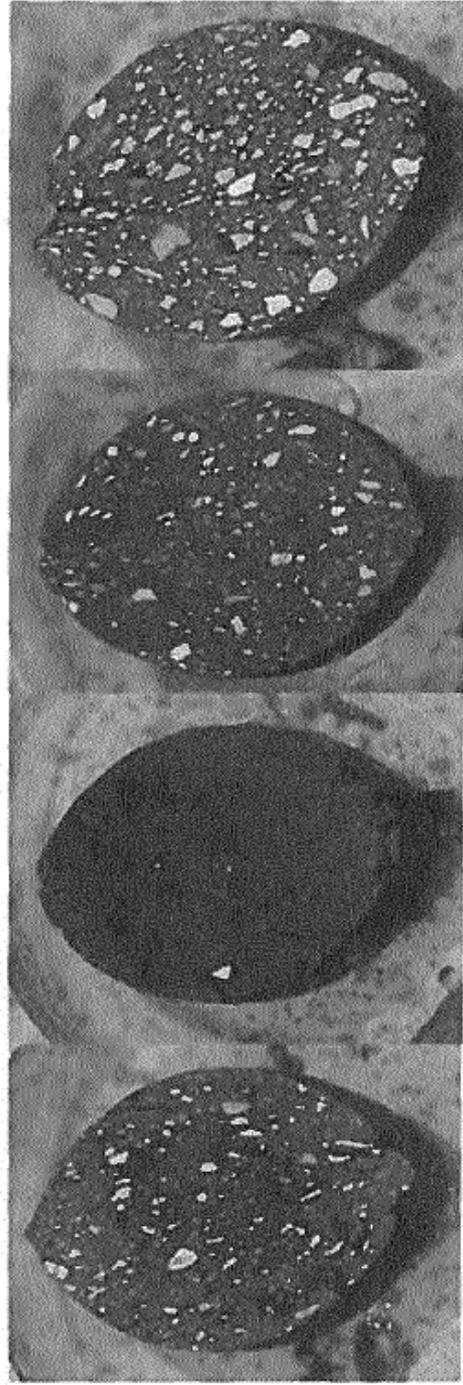


contenido en peso de Fe₂O₃ equivalente (%)

Fig. 5



Ejemplo 2 Ejemplo 3 Ejemplo 4 Ejemplo 5



Ejemplo 6 Ejemplo 7 Ejemplo 8 Ejemplo 9

Fig. 6