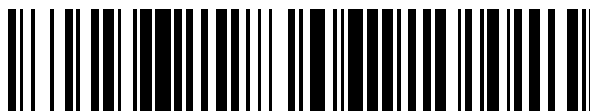


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 766 858**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.07.2017 PCT/EP2017/067165**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.01.2018 WO18007629**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2017 E 17737558 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019 EP 3356296**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de briquetas que contienen un compuesto cálcico-magnesiano y un compuesto a base de hierro, y las briquetas así obtenidas**

30 Prioridad:

**08.07.2016 BE 201605575**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.06.2020**

73 Titular/es:

**S.A. LHOIST RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT  
(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 2 766 858 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

Procedimiento de fabricación de briquetas que contienen un compuesto cálcico-magnesiano y un compuesto a base de hierro, y las briquetas así obtenidas

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

10 Por la expresión "compuesto cálcico-magnesiano vivo" se entiende en el sentido de la presente invención una materia sólida mineral cuya composición química es principalmente óxido de calcio y/u óxido de magnesio. Los compuestos cálcico-magnesianos vivos en el sentido de la presente invención comprenden, 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,  $\text{SiO}_2$  o incluso alúmina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc., del orden de unos porcentajes. Se entiende que estas impurezas se expresan en las formas mencionadas anteriormente, pero en realidad pueden aparecer en diferentes fases. Contienen también en general algunos porcentajes de  $\text{CaCO}_3$  residual o  $\text{MgCO}_3$ , llamadas no horneados, y algunos porcentajes de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  residual, 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,  $\text{CaO}$ . La cal viva se obtiene normalmente por calcinación de la caliza, constituida principalmente por  $\text{CaCO}_3$ . La cal viva contiene impurezas, es decir, compuestos tales como el óxido de magnesio,  $\text{MgO}$ , sílice,  $\text{SiO}_2$  o también alúmina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{CaCO}_3$  residual, llamados no horneados, y pequeños porcentajes de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  residual, debido a la hidratación parcial del óxido de calcio  $\text{CaO}$  durante las fases de enfriamiento, manipulación y/o almacenamiento.

30 Según la presente invención, por el término "briqueta" se entiende un compacto que tiene una forma oblonga, que tiene una masa de aproximadamente 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 tienen forma de pastilla de jabón o se les conoce como briquetas "huevo" (en inglés "egg briquettes").

Por el contrario, se distinguen las tabletas que normalmente están en forma de pastillas, como las producidas en 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 el estado de la técnica, véase por ejemplo el documento WO2015007661. Según este documento, se describen compactos (es decir, briquetas o tabletas) que comprenden partículas de compuesto cálcico-magnesiano que comprenden al menos 50 % de compuesto cálcico-magnesiano vivo. Los compactos (en forma de briquetas o tabletas) descritos también pueden contener aditivos, en particular óxido de hierro.

40 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 %.

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 crudo que tienen una resistencia mecánica a la caída mejorada se han obtenido utilizando al menos 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 %.

55 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 %.

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 utilizados 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.

- 5 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.

- 10 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.

- 15 Los calentadores mantienen siempre un equilibrio 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.

- 20 El documento de Barnett et al. (Rollpress briquetting: Compacting fines to reduce waste-handling costs, powder and bulk engineering, vol. 24, n.º 10, octubre de 2010, 1-6) describe un procedimiento de fabricación de briquetas de cal en crudo. 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 inferior a 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.

- 25 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 procedimiento, 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 procedimiento, que requiere una etapa de reciclaje.

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

- 35 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.

- 40 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.

- 45 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, el 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 los aditivos actualmente empleados para otros productos industriales moldeados es limitado, como es el caso en particular de la fabricación de  
50 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.

- 55 En muchos procedimientos 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.

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

5 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 que continúan en flotación.

15 La escoria es la capa de óxidos que flotan encima del baño y es el resultado de la formación de SiO<sub>2</sub> 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 SiO<sub>2</sub> en el revestimiento refractario y para licuar y activar la escoria, y el MgO proveniente del desgaste del revestimiento refractario.

En efecto, durante la conversión, se produce una reacción metal/gas en la que el carbono se quema para formar CO y CO<sub>2</sub> 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 representa aproximadamente 500 ppm.

20 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 representa 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 al convertidor. Esta reacción es exotérmica y el objetivo es desplazar el equilibrio hacia la derecha. Esto se puede hacer reduciendo la temperatura, fluidificando la escoria lo más posible, homogeneizando el baño de metal (realizado por insuflación de argón y/o nitrógeno por el fondo en la mayoría de los casos), manteniendo el índice de basicidad CaO/SiO<sub>2</sub> entre 3 y 6 (relación en peso entre óxido de calcio y sílice que es ácida), manteniendo el nivel de magnesita en menos de 9 % en la escoria y creando cantidades suficientes de escoria.

35 La magnesita normalmente está 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 %.

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, actuando sobre el equilibrio másico del metal, realizando un análisis químico dado, actuando sobre el equilibrio másico del oxígeno (reacción de oxidación), y una temperatura dada al final del insuflado (actuando sobre el equilibrio térmico).

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

Dicho procedimiento de desfosforación durante el refino es conocido en la técnica por el documento "Process for dephosphorization of Steel in Linz Donawitz converter (BOF converter) by pellet addition" (IN001412MU2006 A).

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

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 procedimiento, lo que no es una solución aceptable para la industria del refino, ya que cada segundo durante dicho procedimiento 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

procedimiento utilizando un convertidor, mediante la utilización de productos a base de cal en briquetas que tienen de 0,5 a 15 % de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  y/o  $\text{NaF}_2$ .

Además, la adición a la cal de fundentes tales como los óxidos de hierro, los óxidos de manganeso, el carbono,  $\text{CaF}_2$  y óxido de boro, durante el procedimiento de refinado, se ha comprobado en el estado de la técnica que mejora la calidad del procedimiento de refinado, por ejemplo, para la desfosforación del metal fundido.

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

Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar compuestos cálcico-magnesianos vivos que contengan fundentes, en particular óxido de hierro.

Se conocen las briquetas de compuestos cálcico-magnesianos vivos que contienen eventualmente fundentes. Sin embargo, en los compuestos cálcico-magnesianos conocidos que contienen fundentes, también se describe un fenómeno de eflorescencia problemático ya que el insuflado conlleva partes afectadas en los humos (véase el documento de US3649248). Por otra parte, también es evidente que cuando se agrega óxido de hierro como fundente, éste debe convertirse en ferrita, la cual desempeña entonces un papel en la aceleración de la formación de escoria.

Sin embargo, aunque esto parece sencillo sobre el papel, el óxido de hierro transformado en ferrita a menudo sigue siendo insignificante, no jugando 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.

La formación de las ferritas de calcio requiere temperaturas relativamente altas (normalmente de 1200-1250 °C) y tiempos de tratamiento térmico bastante largos (véase también la patente US 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 ve afectado 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).

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 se ve afectado 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.

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.

Para resolver este problema, está previsto según la invención un procedimiento de fabricación de una composición cálcico-magnesiana en forma de briquetas que comprende las siguientes etapas:

i. disposición de una mezcla pulverulenta homogénea que comprende al menos un compuesto cálcico-magnesiano vivo, comprendiendo dicha mezcla al menos un 40 % en peso de equivalente de  $\text{CaO}+\text{MgO}$  con respecto al peso de dicha composición, y que presenta una relación molar  $\text{Ca}/\text{Mg}$  superior o igual a 1, preferiblemente superior o igual a 2, más particularmente superior o igual a 3;

ii. alimentación de una prensa de rodillos con dicha mezcla pulverulenta homogénea;

iii. compresión en dicha prensa de rodillos de dicha mezcla pulverulenta homogénea, con obtención de una composición cálcico-magnesiana en forma de briquetas crudas; y

iv. recogida de dichas briquetas crudas.

Este procedimiento se caracteriza por que la mezcla pulverulenta homogénea comprende además un compuesto a base de hierro que tiene un contenido de al menos 12 %, más preferiblemente al menos 20 %, de manera preferida al menos 30 %, más preferiblemente al menos 35 % en peso de equivalente de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con respecto al peso de dicha composición, presentando dicho compuesto a base de hierro una distribución granulométrica muy fina caracterizada por un tamaño medio  $d_{50}$  inferior a 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 50  $\mu\text{m}$ , así como un tamaño  $d_{90}$  inferior a 200  $\mu\text{m}$ , con preferencia inferior a 150  $\mu\text{m}$ , preferiblemente inferior a 130  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente inferior a 100  $\mu\text{m}$  y por que dichos rodillos de la prensa de rodillos desarrollan velocidades lineales en la periferia de los rodillos comprendidas entre 10 y 100 cm/s, preferiblemente comprendidas entre 20 y 80 cm/s, y presiones lineales comprendidas entre 60 y 160 kN/cm, preferiblemente

comprendidas entre 80 y 140 kN/cm y de manera aún más preferente comprendidas entre 80 y 120 kN/cm.

En una forma particular de la invención, dicha mezcla pulverulenta comprende a lo sumo 97 % en peso, con preferencia a lo sumo 90 % en peso, de manera preferida, a lo sumo 88 %, en ciertas formas de realización, a lo sumo 60 % en peso del equivalente de CaO+Mg con respecto al peso de dicha composición.

5 Eventualmente, en el procedimiento según la invención, la etapa i se efectúa en presencia de un aglutinante o un lubricante, preferiblemente en forma de polvo o de suspensión acuosa concentrada, más particularmente seleccionado del grupo constituido por 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 polímeros, ceras; lubricantes líquidos como aceites minerales o  
10 siliconas, lubricantes sólidos como talco, grafito, parafinas, estearatos, en particular, estearato de calcio, estearato de magnesio y sus mezclas, preferiblemente estearato de calcio y/o estearato de magnesio, con un contenido comprendido entre 0,1 % y 1 % en peso, con preferencia entre 0,15 y 0,6 % en peso, más preferiblemente entre 0,2 y 0,5 % en peso con respecto al peso total de dichas briquetas.

15 La determinación de los porcentajes en peso de equivalente de CaO+MgO, pero también de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 hasta 80 μm y preparadas en forma de pastilla. Las muestras se introducen en un aparato PANalytical/MagiX PRO PW2540, que funciona por dispersión de la longitud de onda. La medición se realiza con una potencia  
20 de 50 kV y 80 mA, con un detector Dúplex.

Los resultados del análisis proporcionan el contenido de calcio, magnesio y hierro, y estas mediciones se dan en peso de equivalente de CaO y MgO, y en peso de equivalente de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

25 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 convierte en ferrita de calcio, después del tratamiento térmico.

30 Por lo tanto, aunque en las composiciones conocidas, se identificó que la granulometría del óxido de hierro no se había adaptado, siendo a menudo demasiado grande, el experto en la técnica sabe también que la utilización de polvos finos en los procedimientos 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.

35 La distribución granulométrica del compuesto a base de hierro que se utiliza en el procedimiento 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 sonicación.

40 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.

45 Por la expresión un compuesto a base de hierro, se entiende por ejemplo un compuesto a base de hierro, preferiblemente a base de óxido de hierro, caracterizado por un tamaño medio d<sub>50</sub> inferior a 100 μm, preferiblemente 50 μm, así como un tamaño d<sub>90</sub> inferior a 200 μm, preferiblemente inferior a 150 μm, preferiblemente inferior a 130 μm, más preferiblemente inferior a 100 μm. Ahora bien, se puede calificar ese óxido de hierro como hierro activo, esto significa particularmente que posee en relación a la cantidad total de óxido de hierro presente en el compuesto a base de hierro al menos un 40 % de este óxido de hierro presente en la capa periférica de los granos del compuesto a base de hierro, definiéndose esta capa periférica por un espesor de 3 μm. De esta forma queda definida una fracción volumétrica de óxido de hierro en la superficie  
50 de las partículas de óxido de hierro, que es susceptible de reaccionar para convertirse en ferrita durante un tratamiento térmico o bien directamente in situ dentro del convertidor.

55 La invención también prevé que el compuesto a base de hierro esté formado como una mezcla de compuestos a base de hierro, cuya mezcla de compuestos a base de hierro puede contener uno o varios óxidos de hierro, que a su vez, puede contener 50 % en peso, preferiblemente 60 % en peso y preferiblemente 70 % en peso de óxido de hierro activo con respecto al peso total de dicho compuesto a base de hierro,

La distribución granulométrica del compuesto a base de hierro presente en la composición en forma de briqueta se determina por microscopía electrónica de barrido y cartografía X, acoplado al análisis de imágenes.

5 La medición se basa en la propiedad de las partículas del compuesto a base de hierro de emitir, cuando son sometidas a una radiación de alta energía (por ejemplo, un haz de electrones de alta intensidad), una radiación X de energía específica (6.398 keV). La detección de esta radiación, unida al conocimiento exacto de la posición del haz de electrones para cada punto observado, permite cartografiar específicamente las partículas del compuesto a base de hierro.

10 Cada partícula identificada es clasificada por su diámetro de partículas de superficie equivalente ( $X_{a,i}$ ), tal como se define en la norma ISO 13322-1. Seguidamente, las partículas son reagrupadas por la fracción granulométrica del tamaño de partículas.

15 En las condiciones particulares mencionadas anteriormente, la fracción de hierro activo en el sentido de la invención se encuentra en la capa periférica de cada partícula del compuesto a base de hierro, en la capa exterior de un espesor de 3  $\mu\text{m}$ . Para cada fracción granulométrica y, por lo tanto, para cada tamaño de partícula, es posible calcular la fracción de hierro presente en la capa periférica mediante la siguiente fórmula:

$$\% Fe_{\text{activo/particula}} = (V_{\text{ext}} - V_{\text{int}}) / V_{\text{ext}}$$

en la que  $V_{\text{ext}}$  es el volumen de la partícula del compuesto a base de hierro y  $V_{\text{int}}$  el volumen en el corazón de la partícula a más de 3  $\mu\text{m}$  de la superficie, es decir, el volumen correspondiente a una partícula esférica que presenta un radio reducido de 3  $\mu\text{m}$ .

20 Si se considera a las partículas como perfectamente esféricas, se obtiene la siguiente fórmula para las partículas de diámetro mayor de 6  $\mu\text{m}$ :

$$\% Fe_{\text{activo/particula} > 6 \mu\text{m}} = [(D_{\text{ext}})^3 - (D_{\text{ext}} - 6)^3] / (D_{\text{ext}})^3$$

en la que  $D_{\text{ext}}$  es el diámetro de la partícula expresado en  $\mu\text{m}$ , o incluso el tamaño de la partícula en el sentido de la granulometría láser.

25 Se obtiene la siguiente fórmula para las partículas cuyo diámetro es inferior a 6  $\mu\text{m}$ :

$$\% Fe_{\text{activo/particula} < 6 \mu\text{m}} = 100 \%$$

La fracción de hierro activo total en el sentido de la invención es, pues, la suma de todas las fracciones granulométricas de la fracción de hierro activo multiplicada por el porcentaje volumétrico de cada fracción granulométrica obtenida por granulometría láser

30 
$$\% Fe_{\text{activo}} = \sum \% \text{volumétrico/particula} \cdot \% Fe_{\text{activo/particula}}$$

En consecuencia, para tener óxido de hierro activo suficiente en el compuesto a base de hierro presente en las briquetas producidas por el procedimiento según la presente invención, es necesario que el porcentaje de hierro activo sea de al menos el 40 %,

35 Como puede comprobarse, según la presente invención, no basta con contar con una granulometría fina, es realmente necesario alcanzar el porcentaje de óxido de hierro activo en el seno del compuesto a base de hierro presente en las briquetas, lo que hará posible obtener una conversión en ferrita suficiente durante un tratamiento térmico previo o bien dentro del convertidor.

40 Además, en el procedimiento según la presente invención, se ha constatado que el mencionado óxido de hierro activo no perjudica a la resistencia mecánica de las briquetas formadas, incluso con un contenido elevado de 60 % en peso con respecto al peso total de las briquetas crudas.

45 La formación de tales briquetas crudas con una cantidad elevada de óxido de hierro permite, por otra parte, disponer de briquetas que aportan simultáneamente fundentes tales como el óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), además de las ferritas requeridas, toda vez que, si las briquetas son crudas y no contienen ferritas directamente, estas últimas pueden formarse directamente in situ, por ejemplo, en los convertidores en los cuales son utilizadas las briquetas.

El procedimiento según la presente invención permite, pues, obtener briquetas de compuestos cálcico-magnesianos cuya resistencia mecánica no se ve afectada por la incorporación de fundentes, incluso sin procesamiento térmico, para el caso de contenidos de óxido de hierro inferiores al 40 % en peso de la composición de la briqueta cruda, en la que el óxido de hierro presenta una distribución granulométrica muy fina, caracterizada por un tamaño mediano  $d_{50}$  inferior a 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente inferior a 50  $\mu\text{m}$ , así como un tamaño  $d_{90}$  inferior a 200  $\mu\text{m}$ , preferiblemente inferior a 150  $\mu\text{m}$ , preferiblemente inferior a 130  $\mu\text{m}$ , más

preferiblemente inferior a 100  $\mu\text{m}$  y que es, además, muy flexible y eficaz, sin los inconvenientes mencionados.

5 En el sentido de la presente invención, el dicho compuesto a base de hierro puede estar formado por uno o varios compuestos a base de hierro, totalizando juntos en la composición un contenido de al menos 12 %, más preferiblemente de al menos 20 %, de manera preferida de al menos 30 %, más preferiblemente de al menos 35 % en peso.

En otra realización preferida según la invención, dicho compuesto a base de hierro presenta una distribución granulométrica caracterizada por un  $d_{50}$  inferior o igual a 80  $\mu\text{m}$ , preferiblemente inferior o igual a 60  $\mu\text{m}$ .

10 En el sentido de la presente invención, salvo que se precise lo contrario, la notación  $d_x$  representa un diámetro expresado en  $\mu\text{m}$ , medido por granulometría láser en metanol sin sonicación, en relación con el cual x % del volumen de las partículas medidas son inferiores o iguales.

15 En una realización particular, el procedimiento según la presente invención comprende además un tratamiento térmico de dichas briquetas crudas recogidas a una temperatura comprendida entre 900 °C y 1200 °C, preferiblemente entre 1050 °C y 1200 °C inclusive, más preferiblemente entre 1100 °C y 1200 °C inclusive. El tiempo de tratamiento térmico se realiza preferiblemente durante un tiempo predeterminado comprendido entre 3 y 20 minutos, preferiblemente 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, comprendiendo el compuesto a base de hierro al menos ferrita de calcio que está presente en un contenido de al menos 12 %, más preferiblemente al menos 20 %, de manera preferida al menos 30 %, más preferiblemente al menos 35% en equivalente de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

25 Cuando el tratamiento térmico se 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 está ligeramente deteriorada y por lo tanto la resistencia mecánica ha mejorado. En otras palabras, a estas temperaturas, se evita el fenómeno de sinterización de las briquetas. Estas características de porosidad relativamente elevada permiten una disolución rápida de las briquetas horneadas en la escoria en un procedimiento de refinado metalúrgico.

30 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 presentan una resistencia mecánica representada por el índice de la prueba Shatter, especialmente interesante.

En efecto, en determinadas realizaciones del procedimiento según la presente invención, las briquetas horneadas tienen un índice de la prueba Shatter inferior al 8 %, en ocasiones inferior al 6 %, inferior al 4 %, inferior al 3 %, o incluso aproximadamente del 2 %.

40 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 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 interior de la planta de preparación de acero.

45 En otra realización particularmente ventajosa, dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo es un compuesto cálcico-magnesiano con horneado suave o medio, preferiblemente horneado suave.

50 En efecto, en el procedimiento según la presente invención, es ventajoso que el compuesto cálcico-magnesiano en forma de mezcla homogénea, también sea suficientemente reactivo, de manera que forme con el compuesto a base de hierro 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 suficientemente reactivo.

55 Los compuestos cálcico-magnesianos vivos, como la cal viva, se producen industrialmente por horneado 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 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 más lentas.

5 Ventajosamente, dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo es cal viva.

10 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 con mucha frecuencia a la producción de una calidad de la cal viva menos estable en términos de reactividad al agua porque la operación de calcinación se realiza 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 que surjan problemas de estabilización de las condiciones de calcinación y por lo tanto problemas de estabilización de la calidad.

15 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 m<sup>2</sup>/g, mientras que las cales vivas sobrehorneadas generalmente presentan superficies muy por debajo de 1 m<sup>2</sup>/g.

20 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 a un Dewar cilíndrico de 1,7 dm<sup>3</sup> de capacidad que contiene 600 cm<sup>3</sup> 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 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 t<sub>60</sub>, que es el tiempo necesario para alcanzar 60 °C.

25 La reactividad de la dolomita horneada se mide utilizando esta misma prueba de reactividad. En este caso, se agregan 120 g de dolomita horneada con agitación en un Dewar cilíndrico de 1,7 dm<sup>3</sup> de capacidad que contiene 400 cm<sup>3</sup> 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 t<sub>70</sub>, que es el tiempo necesario para alcanzar 70 °C.

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

35 Según la presente invención, un compuesto cálcico-magnesiano de horneado suave o medio, preferiblemente suave, se caracteriza por un valor de t<sub>60</sub> inferior a 10 min, preferiblemente 8 min, preferiblemente 6 min, y aún más preferiblemente 4 min cuando el compuesto cálcico-magnesiano es una cal viva y por un valor t<sub>70</sub> inferior a 10 min, preferiblemente 8 min, preferiblemente 6 min, y aún más preferiblemente 4 min cuando el compuesto cálcico-magnesiano es una dolomita horneada.

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

45 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 con respecto al peso de dicha composición y con al menos el 12 %, más preferiblemente al menos el 20 %, preferiblemente al menos el 30 %, más preferiblemente al menos 35 % en peso de un compuesto a base de hierro expresado en equivalente de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con respecto al peso de dicha composición, teniendo dicho compuesto a base de hierro una distribución granulométrica muy fina caracterizada por un tamaño medio d<sub>50</sub> inferior a 100 μm, preferiblemente 50 μm, así como un tamaño d<sub>90</sub> inferior a 200 μm, preferiblemente inferior a 150 μm, preferiblemente inferior a 130 μm, más preferiblemente inferior a 100 μm; y

50 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 pulverulenta sensiblemente homogénea de dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo y dicho compuesto a base de hierro.

55 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 pulverulenta

homogénea.

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

- 5 Ventajosamente, dicho compuesto cálcico-magnesiano según la presente invención contiene al menos 40 % en peso, preferiblemente al menos 50 % en peso, preferiblemente al menos 60 % en peso, especialmente al menos 65 % en peso, en particular al menos 70 % en peso, preferiblemente al menos 80 % en peso, ventajosamente al menos 90 % en peso, o incluso 100 % en peso de cal viva en forma de partículas trituradas con respecto al peso de dicha composición.
- 10 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 a partir del mineral crudo salido del horno y/o salido del silo o bien a partir del mineral crudo 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 rodillo, trituradora cónica, etc.), ya sea en circuito abierto (sin bucle de recirculación) o en circuito cerrado (bucle de recirculación).
- 15

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 a 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 crudo a la salida del horno conduce a una cal de cribado "primario". El cribado en el mineral en crudo a la salida del silo de almacenamiento total conduce a una cal de cribado "secundario".

20

En el sentido de la presente invención, se entiende por cal viva en forma de partículas trituradas, finos de cal que generalmente contienen más de muy finos 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  $\mu\text{m}$ , 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  $\mu\text{m}$ .

25

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 caracteriza por finos de 0-3 mm resultantes de la molienda o el cribado de esta caliza, se constatará que la fracción 0-200  $\mu\text{m}$  de los finos 0-3 mm que resulta de la trituración tiene una química similar a la de la fracción de 200  $\mu\text{m}$ -3 mm, mientras que la fracción 0-200  $\mu\text{m}$  de los finos de 0-3 mm resultantes del cribado contiene más impurezas que la de la fracción de 200  $\mu\text{m}$ -3 mm.

30

35

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 horneado 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.

40

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 permitía obtener una resistencia mecánica a la caída muy mejorada. Un contenido tan bajo como 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.

45

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

50 En una realización preferida del procedimiento según la presente invención, el procedimiento comprende además el pretratamiento de briquetas en atmósfera modificada que contiene al menos 2 % en volumen de  $\text{CO}_2$  y como máximo 30 % en volumen de  $\text{CO}_2$ , con preferencia como máximo 25 % en volumen de  $\text{CO}_2$ , preferiblemente como máximo 20 % en volumen de  $\text{CO}_2$ , más preferiblemente como máximo 15 % en volumen de  $\text{CO}_2$ , más preferiblemente aún como máximo 10 % en volumen de  $\text{CO}_2$  con respecto a dicha atmósfera modificada.

55

De hecho, se ha comprobado según la presente invención que un pretratamiento en una atmósfera tal modificada que contiene dichos porcentajes de  $\text{CO}_2$  con respecto a dicha atmósfera modificada permite

mejorar la resistencia mecánica de las briquetas.

Otras realizaciones del procedimiento según la invención son indicadas en las reivindicaciones adjuntas.

5 La invención tiene también por objeto una composición en forma de briquetas crudas que comprende al menos un compuesto cálcico-magnesiano vivo y un compuesto a base de hierro caracterizada por que la composición comprende al menos un 40 % en peso de equivalente de CaO+MgO con respecto al peso de dicha composición, presentando dicha composición una relación molar Ca/Mg superior o igual a 1, preferiblemente superior o igual a 2, más preferiblemente superior o igual a 3, caracterizada por que dicho compuesto a base de hierro tiene un contenido de al menos 12 %, más preferiblemente al menos 20 %, preferiblemente de al menos 30 %, más preferiblemente de al menos 30 % en peso, más preferiblemente al menos 35 % en peso de equivalente de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con respecto al peso de dicha composición, presentando dicho compuesto a base de hierro una distribución granulométrica muy fina, caracterizada por un tamaño mediano d<sub>50</sub> inferior a 100 μm, preferiblemente inferior a 50 μm, así como un tamaño d<sub>90</sub> inferior a 200 μm, con preferencia inferior a 150 μm, preferiblemente inferior a 130 μm, más preferiblemente inferior a 100 μm, presentando dicha composición un índice de la prueba Shatter inferior o igual al 20 % para los contenidos en óxido de hierro inferiores a 40 %.

Esta resistencia mecánica, evaluadas por la prueba Shatter, para briquetas crudas que tienen contenidos en compuesto a base de hierro inferiores al 40 % es especialmente interesante porque estas briquetas crudas 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.

20 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, preferiblemente 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.

Según la invención, dicha mezcla pulverulenta comprende como máximo el 88 %, en algunas realizaciones, como máximo el 60 % en peso de equivalente de CaO+MgO con respecto al peso de dicha composición.

30 La presente invención se refiere también a una composición en forma de briquetas horneadas que contienen al menos un compuesto a base de hierro, comprendiendo dicha composición al menos un 40 % en peso de equivalente de CaO+MgO con respecto al peso de esa composición, y presentando una relación molar Ca/Mg superior o igual a 1, preferiblemente superior o igual a 2, más preferiblemente superior o igual a 3, caracterizada por que dicho compuesto a base de hierro tiene un contenido de al menos 12 %, más preferiblemente de al menos 20 %, preferiblemente de al menos 30 %, más preferiblemente de al menos 35 %, en peso de equivalente de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con respecto al peso de dicha composición, comprendiendo dicho compuesto a base de hierro al menos 60 %, con preferencia al menos 80 % y aún más preferiblemente al menos 90 % de ferrita de calcio, expresado en peso de equivalente de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con respecto al peso total de dicho compuesto a base de hierro expresado en peso de equivalente de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La ferrita de calcio se representa por las siguientes fórmulas: CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y/o Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

40 Según la invención, dicha mezcla pulverulenta comprende como máximo el 88 %, en algunas realizaciones, como máximo el 60 % en peso de equivalente de CaO+MgO con respecto al peso de dicha composición.

45 En una realización particular de la presente invención, cuando la composición está en forma de briquetas horneadas, el dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo contiene al menos 10 % preferiblemente 20 %, más preferiblemente 30 %, más preferiblemente 40 % en peso de equivalente de CaO+MgO con respecto al peso total de dicha composición.

50 Preferiblemente, independientemente de que la composición se encuentre en forma de briquetas crudas o horneadas, el dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo comprende partículas finas de compuesto cálcico-magnesiano seleccionadas entre las partículas finas pasadas por el tamiz de la producción de guijarros de dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo, polvo cálcico-magnesiano de filtro en una concentración de 0 % en peso a 90 % en peso con respecto al peso total de dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo, y de 10 % a 100 % en peso de cal viva en forma de partículas trituradas, con respecto al peso total de dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo.

55 Preferiblemente, independientemente de que la composición se encuentre en forma de briquetas crudas o horneadas, dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo contiene de 0 % a 100 % en peso de cal viva en forma de partículas trituradas a partir de los guijarros de dicho compuesto cálcico-magnesiano.

En una variante preferida de la presente invención, independientemente de que la composición esté en forma

## ES 2 766 858 T3

de briquetas crudas o horneadas, el dicho componente cálcico-magnesiano vivo contiene de 0 % a 90 % en peso en partículas finas pasadas por el tamiz de producción de gujarros de dicho compuesto cálcico-magnesiano, y de 10% a 100 % en peso de cal viva en forma de partículas trituradas con respecto al peso total de dicho compuesto cálcico-magnesiano.

- 5 Ventajosamente, en las briquetas crudas o horneadas, dicha cal viva en forma de partículas trituradas se encuentra presente en una concentración de al menos el 15 % en peso, en particular de al menos 20 % en peso, más preferiblemente de al menos 30 % en peso, con especial preferencia de al menos 40 % en peso con respecto al peso de la composición.

- 10 Más preferiblemente, independientemente de que la composición se encuentre en forma de briquetas crudas o horneadas, dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo es un compuesto cálcico-magnesiano de horneado a temperatura suave o moderada, preferiblemente a temperatura suave.

Cuando la cal viva está presente en forma de partículas trituradas, dicha cal viva en forma de partículas trituradas es una cal viva de horneado a temperatura suave o moderada, preferiblemente a temperatura suave.

- 15 Particularmente, según la presente invención, cuando la composición se presenta en forma de briquetas crudas, dicha composición presenta una superficie específica BET superior o igual a 1 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente superior o igual a 1,2 m<sup>2</sup>/g, con mayor preferencia superior o igual a 1,4 m<sup>2</sup>/g.

- 20 Ventajosamente, según la presente invención, cuando la composición se presenta en forma de briquetas crudas, dicha composición presenta una porosidad superior o igual a 20 %, preferiblemente superior o igual a 22 %, con mayor preferencia superior o igual a 24 %.

- 25 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 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.

Como alternativa, la medición de la porosidad también puede efectuarse por porosimetría por intrusión de petróleo. La densidad y la porosidad de las briquetas son determinadas por intrusión de petróleo lampante según un protocolo de medición conforme la norma EN ISO 5017. Las mediciones se realizan en cinco briquetas.

- 30 La densidad de las briquetas se calcula según la fórmula  $m_1 / (m_3 - m_2) \times D_p$  y la porosidad en porcentaje según la fórmula  $(m_3 - m_1) / (m_3 - m_2) \times 100$ .

m<sub>1</sub> es la masa de estas 5 briquetas, m<sub>2</sub> es la masa de estas 5 briquetas sumergidas en petróleo y m<sub>3</sub> es la masa de estas 5 briquetas "húmedas", es decir, impregnadas en petróleo. D<sub>p</sub> es la densidad del petróleo.

- 35 Más particularmente, según la presente invención, cuando la composición se presenta en forma de briquetas crudas y el compuesto cálcico-magnesiano es principalmente cal viva, dicha composición presenta un valor de reactividad t<sub>60</sub> inferior a 10 min, preferiblemente inferior a 8 min, con preferencia inferior a 6 min y de manera aún más preferente inferior a 4 min. Para determinar el contenido del compuesto a base de hierro en la composición, se añade un poco más de 150 g de dicha composición en la prueba de reactividad con el fin de tener el equivalente de 150 g de cal viva añadida.

- 40 Ventajosamente, según la presente invención, cuando la composición se presenta en forma de briquetas crudas y el compuesto cálcico-magnesiano es principalmente dolomita horneada, dicha composición presenta un valor de reactividad t<sub>70</sub> inferior a 10 min, preferiblemente inferior a 8 min, con preferencia inferior a 6 min y de manera aún más preferente inferior a 4 min. Para determinar el contenido del compuesto a base de hierro en la composición, se añade un poco más de 120 g de dicha composición en la prueba de reactividad a fin de tener el equivalente de 120 g de dolomita horneada añadida.

- 45 Más particularmente, según la presente invención, cuando la composición se presenta en forma de briquetas horneadas, dicha composición presenta una superficie específica BET superior o igual a 0,4 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente superior o igual a 0,6 m<sup>2</sup>/g, con mayor preferencia superior o igual a 0,8 m<sup>2</sup>/g.

- 50 Ventajosamente, según la presente invención, cuando la composición se presenta en forma de briquetas horneadas, dicha composición presenta una porosidad superior o igual a 20 %, preferiblemente superior o igual a 22 %, más preferiblemente superior o igual al 24 %.

Más particularmente, según la presente invención, cuando la composición se presenta en forma de briquetas horneadas y el compuesto cálcico-magnesiano es principalmente cal viva, dicha composición presenta un valor de reactividad t<sub>60</sub> inferior a 10 min, preferiblemente inferior a 8 min, con preferencia inferior a 6 min y de

manera aún más preferente inferior a 4 min. Para determinar el contenido de dicho compuesto a base de hierro en la composición, se añade un poco más de 150 g de dicha composición en la prueba de reactividad a fin de tener el equivalente de 150 g de cal viva "libre" añadida. Se entiende por cal viva "libre" a la cal viva que no reaccionó con el óxido de hierro para dar lugar a las ferritas de calcio  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  y/o  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ .

5 En una forma preferida de la presente invención, independientemente de que la composición se encuentre en forma de briquetas crudas o horneadas, dicho al menos un compuesto cálcico-magnesiano está formado por partículas inferiores a 7 mm. Como alternativa, el dicho al menos un compuesto cálcico-magnesiano está formado por partículas inferiores a 5 mm. Según otra variante de la presente invención, dicho al menos un compuesto cálcico-magnesiano estará formado por partículas inferiores a 3 mm.

10 En otra variante de la presente invención, independientemente de que la composición se encuentre en forma de briquetas crudas o horneadas, dicho al menos un compuesto cálcico-magnesiano es una mezcla de partículas inferiores a 7 mm y/o de partículas inferiores a 5 mm y/o de partículas inferiores a 3 mm.

15 En una realización de la invención, la composición en forma de briquetas crudas o horneadas incluye además un lubricante o un aglutinante, más particularmente seleccionado del grupo constituido por aglutinantes de origen mineral, tales como cementos, arcillas, silicatos, aglutinantes de origen vegetal o animal, tales como celulosas, almidones, gomas, alginatos, pectina, colas, o aglutinantes de origen sintético, tales como 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 sus mezclas, preferiblemente estearato de calcio y/o estearato de magnesio, en un contenido de entre 0,1 % y 1 % en peso, preferiblemente entre 0,15 % y 0,6 % en peso, más preferiblemente entre 0,2 % y 0,5 % en peso con respecto al peso total de la composición.

La composición según la presente invención es una composición de briquetas crudas o horneadas producidas en volúmenes industriales y acondicionadas en tipos de recipientes con un volumen de contenido superior a 1 m<sup>3</sup> como bolsas grandes, contenedores, silos y similares, preferiblemente sellados.

25 Ventajosamente, las briquetas de la composición en forma de briquetas crudas presentan un índice de prueba de fractura inferior a 10 % para contenidos de óxido de hierro inferiores al 20 % en peso de la composición.

30 Ventajosamente, las briquetas de la composición en forma de briquetas horneadas presentan un índice de prueba de Shatter inferior a 8 %, más particularmente inferior a 6 %, independientemente del contenido de compuesto a base de hierro.

35 Ventajosamente, independientemente de que la composición se encuentre en forma de briquetas crudas o briquetas horneadas, estas presentan como dimensión más elevada 50 mm como máximo, preferiblemente 40 mm como máximo, más preferiblemente 30 mm como máximo. Esto significa que las briquetas de la composición en forma de briquetas pasan a través de un tamiz de mallas cuadradas de 50 mm de lado, preferiblemente de 40 mm y particularmente de 30 mm, respectivamente.

De manera preferente, dichas briquetas crudas o briquetas horneadas presentan como dimensión más elevada 10 mm como mínimo, preferiblemente 15 mm como mínimo, más preferiblemente 20 mm como mínimo.

40 Por la expresión "dimensión más elevada" se entiende una dimensión característica de la briketa cruda o horneada que sea la mayor, ya sea el diámetro, la longitud, el ancho o el espesor, considerándolo preferiblemente en la dirección longitudinal de la briketa de forma oblonga.

Preferiblemente, independientemente de que la composición esté en forma de briquetas crudas o horneadas, dicho al menos un compuesto cálcico-magnesiano es dolomita viva.

45 De forma alternativa, independientemente de que la composición esté en forma de briquetas crudas o horneadas, dicho al menos un compuesto cálcico-magnesiano es cal viva.

Ventajosamente, dichas briquetas crudas o horneadas tienen un peso promedio de al menos 5 g por briketa, preferiblemente de al menos 10 g, más preferiblemente aún de al menos 12 g, y en particular de al menos 15 g.

50 Según la presente invención, dichas briquetas crudas o horneadas tienen un peso promedio inferior o igual a 100 g por briketa, preferiblemente inferior o igual a 60 g, más preferiblemente aún inferior o igual a 40 g, y en particular inferior o igual a 30 g.

Ventajosamente, dichas briquetas crudas o horneadas tienen una densidad aparente comprendida entre 2 g/cm<sup>3</sup> y 3,0 g/cm<sup>3</sup>, ventajosamente entre 2,2 g/cm<sup>3</sup> y 2,8 g/cm<sup>3</sup>.

Otras realizaciones de la composición en forma de briquetas crudas según la invención son indicadas en las

reivindicaciones adjuntas.

La invención también tiene por objetivo un uso de una composición en forma de briquetas crudas o en forma de briquetas horneadas según la presente invención en la siderurgia, en concreto en los convertidores de oxígeno o en los hornos de arcos eléctricos.

5 Más concretamente, las briquetas crudas u 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.

10 En efecto, durante los primeros minutos del procedimiento de refinado, no hay suficiente escoria disponible en la cuba de reacción para que comience efectivamente la reacción de desfosforación en los procedimientos del estado de la técnica. El uso de la composición según la presente invención, por lo tanto dopada con fundentes, resulta que se funde más deprisa que la cal en rocas, y ayuda a formar una escoria líquida antes al principio del procedimiento, en comparación con los procedimientos convencionales, debido a una mezcla homogénea y la elaboración de esta mezcla homogeneizada que permite acelerar aún más el procedimiento 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 procedimiento mencionado anteriormente del estado de la técnica.

20 La invención tiene igualmente por objeto el uso de una composición en forma de briquetas crudas o en forma de briquetas horneadas en un procedimiento 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.

El uso de una composición en forma de briquetas crudas o en forma de briquetas horneadas según la presente invención en un procedimiento de refinado de metal fundido comprende

- al menos una etapa de introducción de metal caliente y eventualmente residuos a base de hierro en una cuba,
- 25 - al menos una etapa de introducción de una composición en forma de briquetas crudas o de briquetas horneadas según la presente invención,
- al menos una etapa de soplado de oxígeno en dicha cuba,
- al menos una etapa de formación de una escoria con dicha composición de briquetas en dicha cuba,
- 30 - al menos una etapa para obtener metal refinado que tiene un contenido reducido de compuestos fosforados y/o azufrados y/o un mayor contenido de metal refinado a partir del metal caliente por desfosforación y/o desulfuración, y
- al menos una etapa de descarga de dicho metal refinado que tiene un contenido reducido de componentes fosforados y/o azufrados y/o aumentado en metal refinado.

35 El uso según la presente invención comprende además una etapa de adición de cal viva, preferiblemente de cal viva en roca o compactos de cal viva, especialmente tabletas o briquetas de cal viva.

Otras formas de uso 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.

40 La figura 1 representa la correlación entre el índice de la prueba de Shatter y la fuerza de compresión en diferentes muestras de briquetas de compuesto cálcico-magnesianas y eventualmente del compuesto a base de hierro.

La figura 2 es un gráfico de la superficie específica BET y de la porosidad por intrusión de petróleo en función del contenido en equivalente de  $Fe_2O_3$  en las briquetas según la presente invención.

45 La figura 3 es un gráfico del índice de la prueba Shatter (STI) en función del contenido en equivalente de  $Fe_2O_3$  en las briquetas horneadas y crudas según la presente invención.

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

50 La figura 5 es un gráfico de la evolución del contenido de ferritas de calcio expresado en peso de equivalente de  $Fe_2O_3$  en las briquetas horneadas en función del contenido en óxido de hierro expresado en equivalente de  $Fe_2O_3$  en las briquetas crudas antes del tratamiento térmico.

- La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de briquetas de partículas finas de compuestos cálcico-magnesianos y compuestos a base de hierro, teniendo dicho compuesto a base de hierro una distribución granulométrica muy fina caracterizada por un tamaño medio  $d_{50}$  inferior a 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente inferior a 50  $\mu\text{m}$ , así como un tamaño  $d_{90}$  inferior a 200  $\mu\text{m}$ , preferiblemente inferior a 150  $\mu\text{m}$ , preferiblemente inferior a 130  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente inferior a 100  $\mu\text{m}$ .
- El procedimiento de fabricación de briquetas según la invención comprende la disposición de una mezcla pulverulenta sensiblemente homogénea que comprende al menos un 40 % en peso de equivalente de  $\text{CaO}+\text{MgO}$  de un compuesto cálcico-magnesiano vivo y de al menos un 12 %, más preferiblemente al menos un 20 %, preferiblemente al menos un 30 %, más preferiblemente al menos un 35 % en peso de un compuesto a base de hierro expresado en equivalente de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con respecto al peso de dicha composición.
- Según la invención, dicha mezcla pulverulenta comprende como máximo 88 %, en ciertas realizaciones como máximo 60 % en peso de equivalente de  $\text{CaO}+\text{MgO}$  con respecto al peso de dicha composición.
- La mezcla homogénea en la cual el compuesto a base de hierro se distribuye de manera homogénea se alimenta en una prensa de rodillos, también llamada a veces prensa tangencial, por ejemplo, una prensa Komarek, Sahut Konreur, Hosokawa Bepex, Köppern. En la prensa de rodillos, la mezcla pulverulenta sensiblemente homogénea se comprime, eventualmente en presencia de un aglutinante o de un lubricante, más particularmente seleccionado del grupo constituido por aglutinantes de origen mineral, tales como los cementos, las arcillas, los silicatos; aglutinantes de origen vegetal o animal, como las celulosas, los almidones, las gomas, los alginatos, la pectina, las colas, aglutinantes de origen sintético, como los polímeros, las ceras, lubricantes líquidos, como los aceites minerales o siliconas, lubricantes sólidos, tales como el talco, el grafito, las parafinas, los estearatos, en particular estearato de calcio, estearato de magnesio, y sus mezclas, con preferencia el estearato de calcio y/o el estearato de magnesio, con un contenido de entre el 0,1 y 1 % en peso, con preferencia de entre el 0,15 y 0,6 % en peso, más preferiblemente de entre el 0,2 y el 0,5 % en peso con respecto al peso total de dichas briquetas.
- Durante la operación, los rodillos de la prensa de rodillos desarrollan velocidades lineares en la periferia de los rodillos comprendidas entre 10 y 100 cm/s, preferiblemente comprendidas entre 20 y 80 cm/s, y presiones lineares comprendidas entre 60 y 160 kN/cm, preferiblemente comprendidas entre 80 y 140 kN/cm, y aún más preferiblemente comprendidas entre 80 y 120 kN/cm.
- Considerando un ángulo de  $\frac{1}{2}$  grado sobre el cual se aplica la presión lineal en superficie de las abrazaderas, se puede calcular una presión superficial que es igual a la presión lineal dividida por  $(\frac{1}{2}\pi.D)/360$  en la que D es el diámetro de las abrazaderas expresado en cm. La presión superficial está comprendida entre 300 y 500 MPa, preferiblemente entre 300 y 450 MPa, y más preferiblemente entre 350 y 450 MPa.
- Tras la compresión, se obtiene la composición cálcico-magnesiana en forma de briquetas crudas, y se realiza la recogida de éstas últimas.
- En una realización preferida del procedimiento según la presente invención, las briquetas crudas recogidas son tratadas térmicamente a una temperatura comprendida entre 900 °C y 1200 °C, con preferencia entre 1050 °C y 1200 °C, más preferiblemente entre 1100 °C y 1200 °C inclusive. El tiempo de tratamiento térmico tiene una duración con preferencia predeterminada comprendida entre 3 y 20 minutos, con obtención de briquetas horneadas en las cuales dicho óxido de hierro se convierte en ferrita de calcio, es decir briquetas horneadas que comprenden un compuesto cálcico-magnesiano vivo y un compuesto de ferrita de calcio presente con un contenido de al menos un 12% , más preferiblemente al menos un 20 %, con preferencia al menos un 30 %, más preferiblemente al menos un 35 % en peso de equivalente de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- En una realización de la invención, dicho tratamiento térmico de las briquetas crudas se realiza en un horno rotativo de alta temperatura. Preferiblemente, se utiliza el horno rotativo para el tratamiento térmico de briquetas cuyo contenido de óxido de hierro es inferior al 40 %.
- Como alternativa, el tratamiento térmico se realiza en un horno horizontal como por ejemplo un horno de túnel, un horno continuo, un horno de carro, un horno de rodillos o incluso un horno de cinta de malla. Como variante, se puede utilizar cualquier otro tipo de horno convencional, pero ese horno no debe alterar la integridad de los bloques, por ejemplo, en razón de un desgaste muy importante.
- El enfriamiento se realiza habitualmente ya sea dentro de la parte baja del horno, ya sea en la parte externa del horno, como por ejemplo en un refrigerador vertical de flujo a contracorriente para el aire de enfriamiento o incluso en un refrigerador de lecho fluidificado por el aire de enfriamiento en caso de temple.
- De un modo particular, el enfriamiento tras el tratamiento térmico se realiza de manera rápida en menos de 15 minutos, preferiblemente en menos de 10 minutos, en un lecho fluidificado por el aire de enfriamiento.
- En una forma preferida según la presente invención, el procedimiento comprende, antes de dicha disposición de una mezcla en polvo homogénea,

5 i. una alimentación de un mezclador de polvo con al menos un 40 % en peso de equivalente de CaO+MgO de un compuesto cálcico-magnesiano vivo y con al menos un 12 %, más preferiblemente al menos un 20 %, con preferencia al menos un 30 %, más preferiblemente al menos un 35 % de un compuesto a base de hierro expresado en equivalente de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que presenta una distribución granulométrica muy fina caracterizada por un tamaño medio d<sub>90</sub> inferior a 100 μm, preferiblemente inferior a 50 μm, así como un tamaño d<sub>90</sub> inferior a 200 μm, con preferencia inferior a 150 μm, preferiblemente inferior a 130 μm, más preferiblemente inferior a 100 μm; y

10 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 en polvo sensiblemente homogénea de dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo y de dicho compuesto a base de hierro.

En una variante de la invención, el compuesto cálcico-magnesiano comprende al menos un 10 % en peso de partículas de cal viva trituradas, con preferencia al menos un 20 % en peso, más particularmente al menos un 30 % en peso y como máximo un 100 % en peso con respecto al peso total de dicho compuesto cálcico-magnesiano.

15 Las briquetas “crudas” son a base de cales vivas (eventualmente dolomíticas) y de partículas ultrafinas de óxido de hierro. Estas briquetas se caracterizan por su contenido másico de hierro de al menos un 12 %, más preferiblemente al menos un 20 %, con preferencia al menos un 30 %, más preferiblemente al menos un 35 % en peso expresado en equivalente de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las briquetas crudas se caracterizan además por su contenido másico en calcio y magnesio de al menos un 40 % en peso, expresado en equivalente de CaO y MgO. El análisis químico se realiza por espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF) según la norma EN 15309.

20 El análisis químico, semicuantitativo, por XRF para determinar la concentración másica relativa de los elementos cuya masa atómica está comprendida entre 16 (oxígeno) y 228 (uranio) se realiza a partir de muestras trituradas de 80 μm a las que se les da forma de pastilla. La muestra se excita mediante una fuente de alta energía (Rayos X primario) y al recuperar su estado de excitación original, la muestra emite rayos X secundarios, característicos de los elementos químicos que componen la muestra.

Las muestras son introducidas en un aparato PANalytical/MagiX PRO PW2540, que funciona por dispersión de longitud de onda. La medición es realizada con una potencia de 50 kV y 80 mA con un detector Dúplex.

Los resultados del análisis indican el contenido de calcio, magnesio y hierro, y estas mediciones quedan registradas en peso de equivalente de CaO y MgO, en peso de equivalente de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

30 El análisis semicuantitativo de los compuestos a base de hierro (óxidos de hierro Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ferritas de calcio CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) se realiza a partir de un difractograma de rayos X mediante el método Rietveld.

35 Este método consiste en simular un difractograma a partir de un modelo cristalográfico de la muestra, y luego ajustar los parámetros de este modelo con el fin de que el difractograma simulado sea lo más similar posible al difractograma experimental. Al final del análisis semicuantitativo, se verifica que la cantidad total de hierro expresado en equivalente de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no difiera en más del 10 % en relación con los valores obtenidos mediante XRF. El porcentaje de hierro total en forma de ferritas de calcio se obtiene por una simple división (Fe en las ferritas dividido por Fe en el conjunto de los compuestos a base de hierro).

Las briquetas crudas se caracterizan igualmente por una superficie específica BET superior o igual a 1 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente 1,2 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente 1,4 m<sup>2</sup>/g.

40 La porosidad de las briquetas crudas es superior o igual al 20 % preferiblemente al 22 %, preferiblemente al 24 %.

Las briquetas crudas presentan una densidad aparente de entre 2,0 y 3,0 y con preferencia de entre 2,2 y 2,8.

45 Las briquetas presentan buena resistencia al envejecimiento. De esta manera, cuando las briquetas son expuestas a una atmósfera húmeda que contiene por ejemplo de 5 a 15 g/m<sup>3</sup> de humedad absoluta, la degradación de sus propiedades mecánicas (STI) interviene únicamente por encima del 1,5 % de aumento de masa, preferiblemente un 2 % de aumento de masa, e incluso preferiblemente un 2,5 % de aumento de masa, consecutivamente a la reacción de hidratación de la cal viva CaO en cal apagada Ca(OH)<sub>2</sub>.

50 Las briquetas horneadas comprenden un compuesto cálcico-magnesiano, por ejemplo, cales vivas (dolomíticas) y un compuesto a base de hierro, que contiene partículas ultrafinas de óxido de hierro y ferritas de calcio CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y/o CaFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Las briquetas horneadas se caracterizan por su contenido másico de hierro de al menos un 12 %, más preferiblemente al menos un 20 %, preferiblemente al menos un 30 %, más preferiblemente al menos un 35 % en peso expresado en equivalente de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estas briquetas se caracterizan además por su contenido másico



en calcio y magnesio de al menos el 40 % en peso expresado en equivalente de CaO y MgO. El análisis químico se realiza tal como se ha mencionado anteriormente por XRF.

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

- 5 La cuantificación de las ferritas de calcio se realiza por medio del análisis DRX/Rietveld tras triturar las briquetas, al igual que para las briquetas crudas.

Las briquetas horneadas de la presente invención presentan un índice de prueba de Shatter ("STI", es decir, el porcentaje másico de finos inferiores a 10 mm tras 4 caídas desde 2 m) inferior al 6 %, cualquiera que sea el contenido de compuestos a base de hierro.

- 10 Estas briquetas se caracterizan asimismo por presentar una superficie específica superior o igual a 0,4 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente 0,5 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente 0,6 m<sup>2</sup>/g.

La porosidad es superior o igual al 20 % preferiblemente un 22 %, preferiblemente un 24 %.

Las briquetas horneadas presentan una densidad aparente comprendida entre 2,0 y 3,0 y con preferencia entre 2,2 y 2,8.

- 15 Las briquetas horneadas presentan buena resistencia al envejecimiento. De esta manera, cuando las briquetas son expuestas a una atmósfera húmeda que contiene por ejemplo de 5 a 15 g/m<sup>3</sup> de humedad absoluta, la degradación de sus propiedades mecánicas (STI) interviene únicamente por encima del 4 % de aumento de masa, preferiblemente un 4,5 % de aumento de masa, e incluso preferiblemente un 5 % de aumento de masa, consecutivamente a la reacción de hidratación de la cal viva CaO en cal apagada Ca(OH)<sub>2</sub>.
- 20

### Ejemplos

Ejemplo comparativo 1.- Briquetas de cal viva y de óxido de hierro poco activo

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

- 35 Los finos de óxido de hierro procedentes de la molienda de un mineral de hierro de tipo magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pasan a través de un tamiz de 250 μm, pero no pasan a través de un tamiz de 125 μm, están caracterizados por granulometría láser Coulter por un d<sub>10</sub> de 140 μm, un d<sub>50</sub> de 227 μm y un d<sub>90</sub> de 318 μm. Estos finos de óxido de hierro contienen aproximadamente 67 % de Fe.

La mezcla obtenida está constituida por:

- 89,75 % en peso de estos finos de cal viva de molienda,
- 10 % en peso de estos finos de óxido de hierro,
- 0,25 % en peso de polvo de estearato de calcio.

- 40 Las briquetas se producen a partir de esta mezcla. Se obtienen 8,2 toneladas de briquetas que presentan un volumen medio de 8,5 cm<sup>3</sup>, un peso medio de 20,5 g y una densidad media de 2,4. Estas briquetas tienen una longitud de aproximadamente 36 mm, una anchura de aproximadamente 26 mm y un grosor de aproximadamente 15,8 mm. Estas briquetas desarrollan una superficie específica BET de 1,6 m<sup>2</sup>/g y tienen un volumen poroso total de mercurio del 26 %.

- 45 La reactividad al agua de las briquetas se determina agregando 166,7 g 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. Los 166,7 g de briquetas correspondan a 150 g de cal viva. El valor t<sub>60</sub> es de 1,0 min.

- 50 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. Se obtiene un índice de la prueba Shatter de 4,9 %.

## ES 2 766 858 T3

La distribución granulométrica de las partículas a base de hierro en la composición en forma de briqueta se determina por microscopía electrónica de barrido y cartografía de rayos X, acoplada al análisis de imagen. Los resultados se presentan en la tabla 1. La fracción volumétrica del óxido de hierro en la superficie de las partículas de óxido de hierro en la composición en forma de briquetas es del 24 %.

5 Las briquetas se caracterizan igualmente realizando un tratamiento térmico de 10 min a 1100 ° (horneado / retirada del horno en caliente) en 3 de estas briquetas, después de lo cual se prepara un polvo de granulometría inferior a 80 µm. Este se caracteriza por difracción de rayos X y se realiza una cuantificación de fases por análisis Rietveld. El 16 % del hierro total está en forma de ferritas de calcio  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  o  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  y el 84 % siempre está en la forma  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

10 Ejemplo comparativo 2. – Briquetas de cal viva y óxido de hierro poco activo

Los finos de cal viva de molienda son los del ejemplo comparativo 1. Los finos de óxido de hierro procedentes de la molienda de un mineral de hierro de tipo magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pasan a través de un tamiz de 500 µm, pero no pasan a través de un tamiz de 250 µm, están caracterizados por granulometría láser Coulter por un  $d_{10}$  de 282 µm, un  $d_{50}$  de 417 µm y un  $d_{90}$  de 663 µm. Estos finos de óxido de hierro contienen aproximadamente 67 % de Fe.

La mezcla está constituida por:

- 89,75 % en peso de estos finos de cal viva de molienda,
- 10 % en peso de estos finos de óxido de hierro,
- 0,25 % en peso de polvo de estearato de calcio.

20 Las briquetas se producen a partir de esta mezcla. Se obtienen 8,5 toneladas de briquetas que presentan un volumen medio de 8,4 cm<sup>3</sup>, un peso medio de 20,3 g y una densidad media de 2,4. Estas briquetas tienen una longitud de aproximadamente 36 mm, una anchura de aproximadamente 26 mm y un grosor de aproximadamente 15,7 mm. Estas briquetas desarrollan una superficie específica BET de 1,6 m<sup>2</sup>/g y tienen un volumen poroso total de mercurio del 26 %.

25 La reactividad al agua de las briquetas se determina agregando 166,7 g 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. Los 166,7 g de briquetas correspondan a 150 g de cal viva. El valor  $t_{60}$  es de 0,9 min.

30 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. Se obtiene un índice de la prueba Shatter de 4,8 %.

La distribución granulométrica de las partículas a base de hierro en la composición en forma de briqueta se determina por microscopía electrónica de barrido y cartografía de rayos X, acoplada al análisis de imagen. Los resultados se presentan en la tabla 1. La fracción volumétrica del óxido de hierro en la superficie de las partículas de óxido de hierro en la composición en forma de briquetas es del 10 %.

35 Las briquetas se caracterizan igualmente realizando un tratamiento térmico de 10 min a 1100 ° (horneado / retirada del horno en caliente) en 3 de estas briquetas, después de lo cual se prepara un polvo de granulometría inferior a 80 µm. Este se caracteriza por difracción de rayos X y se realiza una cuantificación de fases por análisis Rietveld. El 11 % del hierro total está en forma de ferritas de calcio  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  o  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  y el 89 % siempre está en la forma  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

40 Ejemplo comparativo 3. – Briquetas de cal viva y óxido de hierro poco activo, tratadas térmicamente

A partir de 1 tonelada de briquetas del ejemplo comparativo 2, dispuestas en cajas de tal manera que el grosor del lecho de briquetas es de 100 mm, se realiza un tratamiento térmico de 2 horas a 1200 °C, con rampas de subida y descenso de temperatura de 50 grados C por minuto.

45 Se obtienen briquetas que presentan un volumen medio de 7,2 cm<sup>3</sup>, un peso medio de 20,1 g y una densidad media de 2,4. Estas briquetas tienen un grosor de aproximadamente 15,4 mm. Estas briquetas desarrollan una superficie específica BET de 0,4 m<sup>2</sup>/g y tienen un volumen poroso total de mercurio del 23 %.

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. Se obtiene un índice de la prueba Shatter de 1,5 %.

50 La fracción volumétrica del óxido de hierro en la superficie de las partículas de óxido de hierro es del 9 %. El polvo de óxido de hierro contiene por tanto 9 % de óxido de hierro activo.

## ES 2 766 858 T3

A partir de 30 de estas briquetas tratadas térmicamente, se prepara un polvo de granulometría inferior a 80  $\mu\text{m}$ . Este se caracteriza por difracción de rayos X y se realiza una cuantificación de fases por análisis Rietveld. El 16 % del hierro total está en forma de ferritas de calcio  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  o  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  y el 84 % siempre está en la forma  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

- 5 La reactividad al agua de las briquetas se determina agregando 169,0 g 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. Los 169,0 g de briquetas correspondan a 150 g de cal viva libre (es decir, no están en forma de ferritas de calcio). El valor  $t_{60}$  es de 13 min.

- 10 Tabla n.º 1.- distribución granulométrica (expresada en porcentaje superficial de una capa de briquetas) determinada por microscopía electrónica de barrido y cartografía X, acoplado al análisis de imagen, de partículas a base de hierro en las briquetas

			EC 1	EC 2
> 2 mm			0,0	0,0
< 1-2 mm >			0,0	0,0
< 0,5-1 mm >			0,0	0,0
< 315-500 $\mu\text{m}$ >			0,0	0,0
< 250-315 $\mu\text{m}$ >			0,0	15,6
< 200-250 $\mu\text{m}$ >			0,0	7,9
< 160-200 $\mu\text{m}$ >			0,0	48,4
< 125-160 $\mu\text{m}$ >			0,0	20,0
< 90-125 $\mu\text{m}$ >			0,0	7,7
< 80-90 $\mu\text{m}$ >			40,4	0,0
< 63-80 $\mu\text{m}$ >			36,0	0,0
< 50-63 $\mu\text{m}$ >			11,9	0,2
< 45-50 $\mu\text{m}$ >			0,0	0,0
< 40-45 $\mu\text{m}$ >			10,1	0,1
< 32-40 $\mu\text{m}$ >			0,0	0,0
< 20-32 $\mu\text{m}$ >			1,2	0,0
< 10-20 $\mu\text{m}$ >			0,4	0,0
< 5-10 $\mu\text{m}$ >			0,0	0,0
< 2-5 $\mu\text{m}$ >			0,0	0,0
< 1-2 $\mu\text{m}$ >			0,0	0,0
< 1 $\mu\text{m}$ >			0,0	0,0

Ejemplos 1 a 8.-

- 15 Las briquetas crudas 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, expresados en equivalente de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que varían del 10 % al 60 %. El óxido de hierro utilizado en estos ejemplos se caracteriza por un  $d_{10}$  de 0,5  $\mu\text{m}$ ,  $d_{50}$  de 12,3  $\mu\text{m}$  y  $d_{90}$  de 35,7  $\mu\text{m}$ . 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  $\mu\text{m}$ .

- 20 Las briquetas crudas de la misma composición se trataron térmicamente a 1100 °C o a 1200 °C durante 20 minutos para obtener briquetas horneadas con diferentes contenidos de cal viva y compuestos a base de hierro. La composición de las briquetas, así como los tratamientos térmicos realizados se muestran en la tabla 2. Para estas briquetas crudas y horneadas, se llevaron a cabo varias pruebas y se describen a continuación con ayuda de las figuras 1 a 4.

- 25 La figura 2 presenta un gráfico que muestra:

- la evolución de la superficie específica (SSA) BET en función del contenido de compuesto a base de hierro expresado en equivalente de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , para briquetas crudas;

- la evolución de la porosidad en función del contenido en compuesto a base de hierro, expresado en equivalente de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , para briquetas crudas;
- la evolución de la superficie específica (SSA) BET en función del contenido de compuesto a base de hierro expresado en equivalente de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , para briquetas horneadas que se han sometido a un tratamiento térmico (TT) de 1100 °C durante 20 minutos; y
- la evolución de la porosidad en función del contenido de compuesto a base de hierro expresado en equivalente de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , para las briquetas horneadas que se han sometido a un tratamiento térmico (TT) a 1100 °C durante 20 minutos.

5

10

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

La figura 3 presenta un gráfico que muestra:

15

- la evolución del índice de la prueba Shatter para briquetas crudas, en función de los contenidos en compuestos a base de hierro expresados en equivalente de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; y
- la evolución del índice de la prueba Shatter para las briquetas horneadas que han sido tratadas térmicamente a una temperatura (TT) de 1100 °C durante 20 minutos, en función del contenido de compuesto a base de hierro expresado como equivalente de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

20

Como se puede observar, los índices de la prueba Shatter son inferiores al 20 % para las briquetas crudas con contenidos en compuesto a base de hierro expresados en equivalente de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  inferiores al 40 %, mientras que, para las briquetas horneadas, todas las pruebas Shatter dan valores inferiores al 10 % o incluso al 6 %.

25

La figura 4 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 del contenido en óxido de hierro expresado en equivalente de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Como se puede observar, el rendimiento de conversión a ferrita de calcio comienza a disminuir para los contenidos de óxido de hierro expresados en equivalente de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  superiores al 40 %.

30

La figura 5 presenta la evolución del contenido de ferritas de calcio expresado en equivalente de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en las briquetas horneadas en función del contenido de óxido de hierro expresado en equivalente de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en las briquetas crudas antes del tratamiento térmico.

35

Como puede observarse, los contenidos de ferritas de calcio en las briquetas horneadas aumentan con el contenido en óxido de hierro en las briquetas crudas. 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 crudas dentro de 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 crudas del 60 %.

40

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 con el fin de aumentar la proporción de partículas de cal viva inferior a 90 pm, o una combinación de una u otra. Se han realizado varios ejemplos y medido y se presentan en la tabla 2.

Tabla 2.-

Ejemplos	% equivalente de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Temperatura de tratamiento térmico	Tipo de CaO	% de conversión en ferritas de calcio	% de ferritas de calcio en la briqueta horneada
Ej. 1	20 %	1200 °C	CaO < 2 mm, del cual 30 % < 90 µm	95 %	31 %
Ej. 2	30 %	1200 °C	CaO < 2 mm, del cual 30 % < 90 µm	98 %	47 %
Ej. 3	40 %	1200 °C	CaO < 2 mm, del cual 30 % < 90 µm	98 %	58 %
Ej. 4	50 %	1200 °C	CaO < 2 mm, del cual 30 % < 90 µm	97 %	74 %
Ej. 5	50 %	1100 °C	50 % de (CaO < 2 mm, del cual 30 % < 90 µm) + 50 % de CaO < 90 µm	90 %	65 %
Ej. 6	50 %	1100 °C	100 % de CaO < 90 µm	96 %	73 %
Ej. 7	50 %	1200 °C	50 % de (CaO < 2 mm, del cual 30 % < 90 µm) + 50 % de CaO < 90 µm	99 %	76 %
Ej. 8	50 %	1100 °C	CaO < 2 mm, del cual 30 % < 90 µm	61 %	43 %

Ejemplo comparativo 4.-

5 Se han comparado los índices de la prueba Shatter con la fuerza de compresión en varias muestras de briquetas crudas para establecer la correlación entre el índice de la prueba Shatter y la fuerza de compresión. Las briquetas crudas 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 varían de 0,125 a 0,5 % en peso, con relación al peso total de las briquetas. Los parámetros del procedimiento de fabricación de briquetas también se modificaron para garantizar que la población para establecer la correlación era lo suficientemente amplia.

10 Como se puede ver en la figura, 1, 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 %.

15 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 reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una composición cálcico-magnesiana en forma de briquetas, que comprende las siguientes etapas:

- 5 i. disposición de una mezcla pulverulenta homogénea que comprende al menos un compuesto cálcico-magnesiano vivo, comprendiendo dicha mezcla al menos un 40 % en peso de equivalente de CaO+MgO con respecto al peso de dicha composición, y que presenta una relación molar Ca/Mg superior o igual a 1, preferiblemente superior o igual a 2, más particularmente superior o igual a 3;
- ii. alimentación de una prensa de rodillos con dicha mezcla pulverulenta homogénea;
- 10 iii. compresión en dicha prensa de rodillos de dicha mezcla pulverulenta homogénea, con obtención de una composición cálcico-magnesiana en forma de briquetas crudas; y
- iv. recogida de dichas briquetas crudas,

caracterizado por que dicha mezcla pulverulenta comprende además un compuesto a base de hierro que tiene un contenido de al menos 12 %, preferiblemente al menos 20 %, de manera preferida al menos 30 %, más preferiblemente al menos 35 % en peso de equivalente de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con respecto al peso de dicha  
15 composición, presentando dicho compuesto a base de hierro una distribución granulométrica muy fina caracterizada por un tamaño medio d<sub>50</sub> inferior a 100 µm, preferiblemente inferior a 50 µm, así como un tamaño d<sub>90</sub> inferior a 200 µm, con preferencia inferior a 150 µm, preferiblemente inferior a 130 µm, más preferiblemente inferior a 100 µm y por que dichos rodillos de la prensa de rodillos desarrollan velocidades  
20 lineares en la periferia de los rodillos comprendidas entre 10 y 100 cm/s, preferiblemente comprendidas entre 20 y 80 cm/s, y presiones lineares comprendidas entre 60 y 160 kN/cm, preferiblemente comprendidas entre 80 y 140 kN/cm y de manera aún más preferente comprendidas entre 80 y 120 kN/cm.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha etapa de compresión se efectúa en presencia de un aglutinante o un lubricante, más particularmente seleccionado del grupo constituido por aglutinantes de origen mineral, tales como cementos, arcillas, silicatos, aglutinantes de origen vegetal o animal, tales como  
25 celulosas, almidones, gomas, alginatos, pectina, colas, aglutinantes de origen sintético, tales como polímeros, ceras, lubricantes líquidos, tales como aceites minerales o siliconas, lubricantes sólidos, tales como talco, grafito, parafinas, estearatos, en particular, estearato de calcio, estearato de magnesio y sus mezclas, preferiblemente estearato de calcio y/o estearato de magnesio, con un contenido comprendido entre 0,1 % y 1 % en peso, con preferencia entre 0,15 y 0,6 % en peso, más preferiblemente entre 0,2 y 0,5 % en peso con  
30 respecto al peso total de dichas briquetas.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, que comprende además un tratamiento térmico de dichas briquetas crudas a una temperatura comprendida entre 900 °C y 1200 °C, con preferencia comprendida entre 1050 °C y 1200 °C, con preferencia comprendida entre 1100 °C y 1200 °C.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende una etapa de  
35 tratamiento térmico de dichas briquetas crudas durante un tiempo predeterminado de entre 3 y 20 minutos, con preferencia superior o igual a 5 minutos e inferior o igual a 15 minutos.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo es cal viva.

40 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además, antes de dicha disposición de una mezcla pulverulenta homogénea,

i. una alimentación de un mezclador con al menos el 40 % en peso de equivalente de CaO+MgO de un compuesto cálcico-magnesiano vivo con respecto al peso de dicha composición y con al menos el 12 %, más preferiblemente al menos el 20 %, preferiblemente al menos el 30 %, más preferiblemente al menos el 35 % en peso de equivalente de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de un compuesto a base de hierro con respecto al peso de  
45 dicha composición, teniendo dicho compuesto a base de hierro una distribución granulométrica muy fina caracterizada por un tamaño medio d<sub>50</sub> inferior a 100 µm, preferiblemente inferior a 50 µm, así como un tamaño d<sub>90</sub> inferior a 200 µm, preferiblemente inferior a 150 µm, preferiblemente inferior a 130 µm, más preferiblemente inferior a 100 µm; y

50 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 pulverulenta sensiblemente homogénea de dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo y dicho compuesto a base de hierro.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicho aglutinante o lubricante se añade al mezclador y en el que dicho aglutinante o lubricante está incluido en dicha mezcla pulverulenta homogénea.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho compuesto cálcico-

magnesiano vivo contiene al menos un 10 % en peso de cal viva en forma de partículas trituradas.

- 5 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende además el tratamiento previo de las briquetas en atmósfera modificada que contienen al menos 2 % en volumen de CO<sub>2</sub> y como máximo 30 % en volumen de CO<sub>2</sub>, preferiblemente como máximo 25 % en volumen de CO<sub>2</sub>, preferiblemente como máximo 20 % en volumen de CO<sub>2</sub>, más preferiblemente como máximo 15 % en volumen de CO<sub>2</sub>, más preferiblemente aún como máximo 10 % en volumen de CO<sub>2</sub> con respecto a dicha atmósfera modificada,
- 10 10. Composición en forma de briquetas crudas, que comprende al menos un compuesto cálcico-magnesiano vivo y un compuesto a base de hierro, caracterizada por que la composición comprende al menos un 40 % en peso de equivalente de CaO+MgO con respecto al peso de dicha composición, presentando dicha composición una relación molar Ca/Mg superior o igual a 1, con preferencia superior o igual a 2, más preferiblemente superior o igual a 3 y caracterizada por que dicho compuesto a base de hierro está presente en un contenido de al menos el 12 %, más preferiblemente al menos el 20 %, de manera preferida al menos un 30 %, más preferiblemente al menos el 35 % en peso de equivalente de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con respecto al peso de dicha composición, presentando dicho compuesto a base de hierro una distribución granulométrica muy fina caracterizada por un tamaño medio d<sub>50</sub> inferior a 100 µm, preferiblemente inferior a 50 µm, así como un tamaño d<sub>90</sub> inferior a 200 µm, con preferencia inferior a 150 µm, preferiblemente inferior a 130 µm, más preferiblemente inferior a 100 µm.
- 15 11. Composición en forma de briquetas crudas según la reivindicación 10, en la que dicho compuesto cálcico-magnesiano es cal viva.
- 20 12. Composición en forma de briquetas crudas según la reivindicación 10 u 11, en la que dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo comprende:
- partículas finas de compuesto cálcico-magnesiano seleccionadas entre partículas finas pasadas por el tamiz de la producción de los guijarros de dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo, polvos cálcico-magnesianos de filtro con una concentración del 0 % en peso al 90 % en peso con respecto al peso total de dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo y;
  - de 10 a 100 % en peso de cal viva en forma de partículas trituradas con respecto al peso total de dicho compuesto cálcico-magnesiano vivo.
- 25
- 30 13. Composición en forma de briquetas crudas según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, que presenta una superficie específica BET superior o igual a 1 m<sup>2</sup>/g, con preferencia superior o igual a 1,2 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente superior o igual a 1,4 m<sup>2</sup>/g.
- 35 14. Composición en forma de briquetas crudas según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, que presenta una porosidad superior o igual al 20 %, con preferencia superior o igual al 22 %, más preferiblemente superior o igual al 24 %.
- 40 15. Composición en forma de briquetas crudas según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, que presenta una reactividad al agua elevada definida por un valor t<sub>60</sub> inferior a 10 min, preferiblemente inferior a 8 min, preferiblemente inferior a 6 min y aún más preferiblemente inferior a 4 min.
- 45 16. Composición en forma de briquetas crudas según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, que comprende además un aglutinante o un lubricante, más particularmente seleccionado del grupo constituido por 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 polímeros, ceras, lubricantes líquidos, tales como aceites minerales o siliconas, lubricantes sólidos, tales como talco, grafito, parafinas, estearatos, en particular estearato de calcio, estearato de magnesio, y sus mezclas, con preferencia estearato de calcio y/o estearato de magnesio, con un contenido comprendido entre 0,1 y 1 % en peso, con preferencia entre 0,15 y 0,6 % en peso, más preferiblemente entre 0,2 y 0,5 % en peso con respecto al peso total de dichas briquetas.
- 50 17. Composición en forma de briquetas horneadas, que comprende al menos un compuesto a base de hierro, comprendiendo dicha composición al menos 40 % en peso de equivalente de CaO+MgO con respecto al peso de dicha composición, presentando una relación molar Ca/Mg superior o igual a 1, con preferencia superior o igual a 2, más preferiblemente superior o igual a 3 y caracterizada por que dicho compuesto a base de hierro está presente en un contenido de al menos el 12 %, más preferiblemente al menos el 20 %, de manera preferida al menos el 30 %, más preferiblemente al menos el 35 % en peso de equivalente de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con respecto al peso de dicha composición, comprendiendo dicho compuesto a base de hierro al menos un 40 % de ferrita de calcio, expresado en peso de equivalente de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con respecto al peso total de dicho compuesto a base de hierro expresado en peso de equivalente de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- 55 18. Composición en forma de briquetas horneadas según la reivindicación 17, en la que dicho compuesto a base de hierro comprende al menos 50 %, con preferencia al menos 60 %, y aún más preferiblemente al

menos 70 % en peso de ferrita de calcio con respecto al peso total de dicho compuesto a base de hierro.

19. Composición en forma de briquetas horneadas según una cualquiera de las reivindicaciones 17 o 18, que presenta una superficie específica BET superior o igual a 0,4 m<sup>2</sup>/g, con preferencia superior o igual a 0,6 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente superior o igual a 0,8 m<sup>2</sup>/g.

5 20. Composición en forma de briquetas horneadas según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, que presenta una porosidad superior o igual al 20 %, preferiblemente superior o igual al 22 %, más preferiblemente superior o igual al 24 %.

10 21. Composición en forma de briquetas horneadas según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20, que presenta una reactividad al agua elevada definida por un valor de t<sub>60</sub> inferior a 10 min, preferiblemente inferior a 8 min, preferiblemente inferior a 6 min, y aun preferiblemente inferior a 4 min.

15 22. Composición en forma de briquetas horneadas según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 21, en la que las briquetas horneadas presentan un índice de la prueba Shatter inferior al 8 %, con preferencia inferior al 6 %, con preferencia inferior al 4 % y de manera aún más preferida inferior al 3 %, en particular inferior al 2 %, 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, cuantificándose los finos por medio de un tamizado a través de una criba de malla cuadrada de 10 mm después de 4 caídas desde 2 m.

23. Uso de una composición en forma de briquetas crudas según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16 o en forma de briquetas horneadas según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 22 en la siderurgia, en particular en convertidores de oxígeno o en hornos de arco eléctrico.

20 24. Uso según la reivindicación 23, en convertidores de oxígeno o en hornos de arco eléctrico, en combinación con briquetas de compuestos cálcico-magnesianos vivos o con guijarros de compuestos cálcico-magnesianos vivos.

25 25. Uso de una composición en forma de briquetas crudas según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16, o en forma de briquetas horneadas según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 22, en un procedimiento de refinado de metal fundido, en particular de desfosforación de metal fundido y/o de desulfuración de metal fundido y/o de reducción de pérdida de metal refinado en la escoria.

26. Uso según la reivindicación 25, que comprende:

- al menos una etapa de introducción de metal caliente y, eventualmente, de desechos a base de hierro en una cuba,

30 - al menos una etapa de introducción de una composición en forma de briquetas crudas según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16, o en forma de briquetas horneadas según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 22 en dicha cuba, con preferencia, en forma de briquetas horneadas según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 22,

- al menos una etapa de insuflado de oxígeno en dicha cuba,

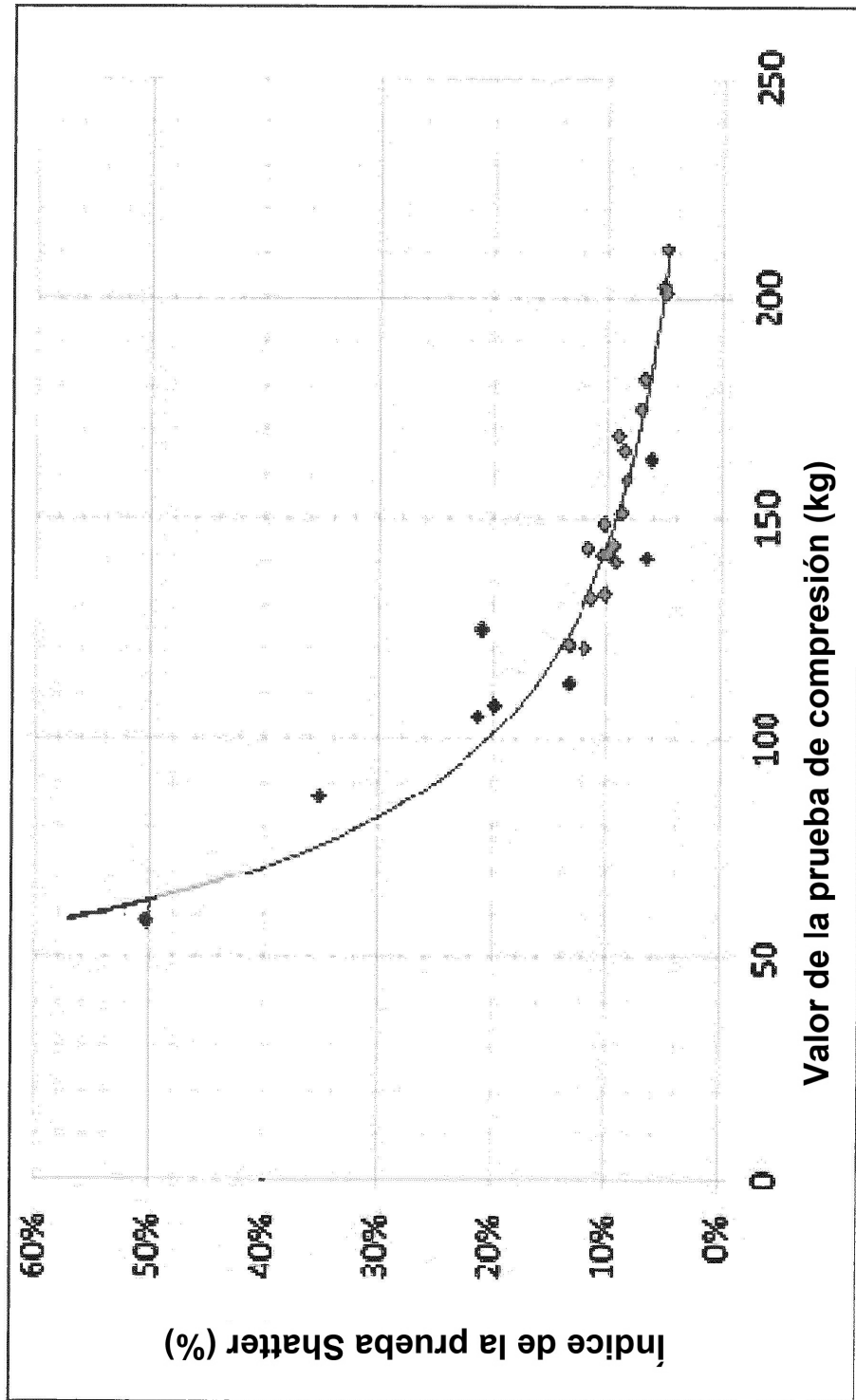
35 - al menos una etapa de formación de escoria con dicha composición de briquetas en dicha cuba,

- al menos una etapa de obtención de metal refinado que tiene un contenido reducido de compuestos fosforados y/o azufrados a partir del metal caliente mediante desfosforación y/o desulfuración, y/o aumentado de metal refinado,

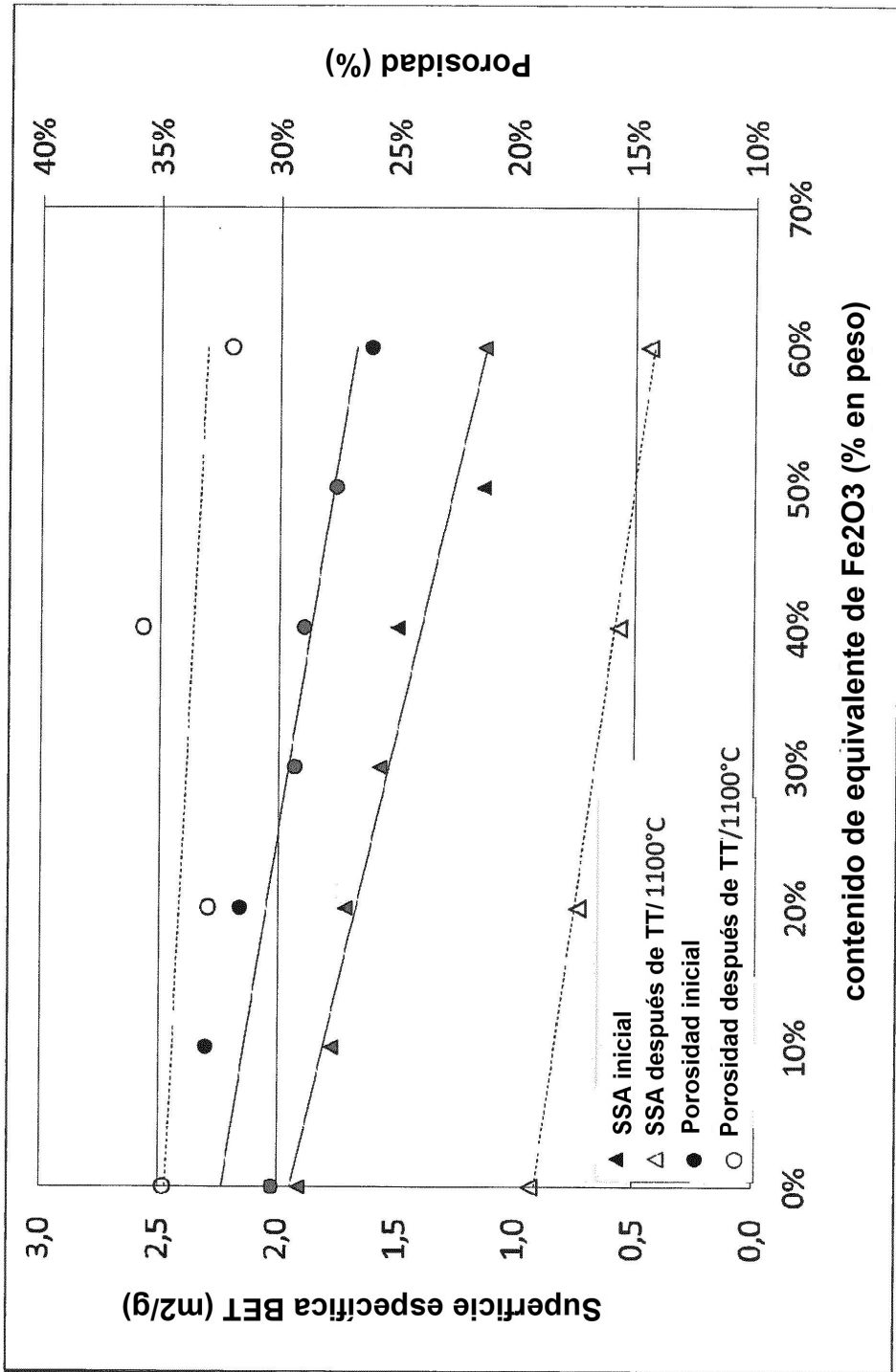
40 - al menos una etapa de descarga de dicho metal refinado, que tiene un contenido reducido de compuestos fosforados y/o azufrados y/o aumentado de metal refinado.

27. Uso según la reivindicación 26, que comprende además una etapa de agregado de cal viva, con preferencia piedra caliza viva o bloques de cal viva, en particular tabletas o briquetas de cal viva.

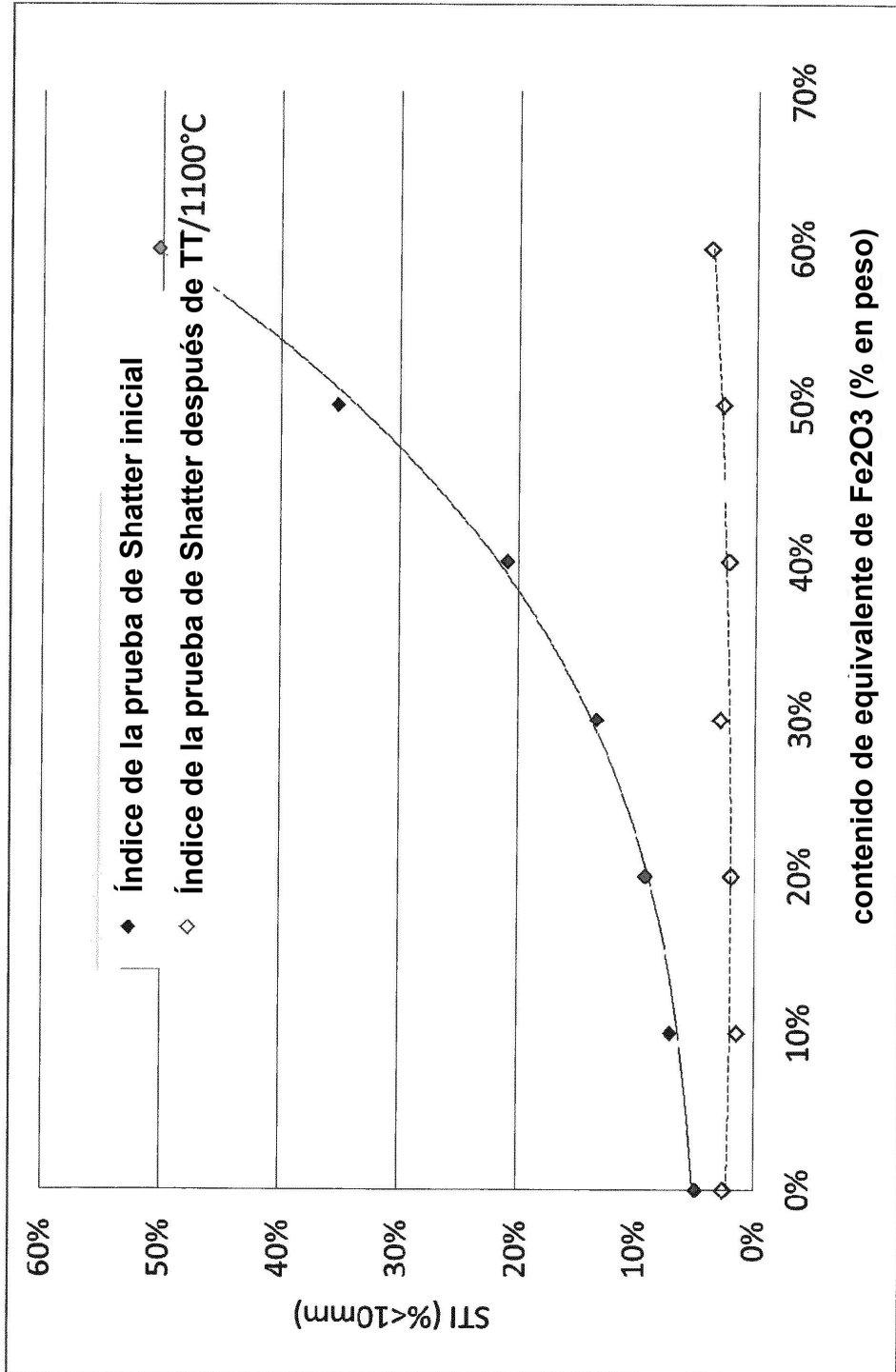




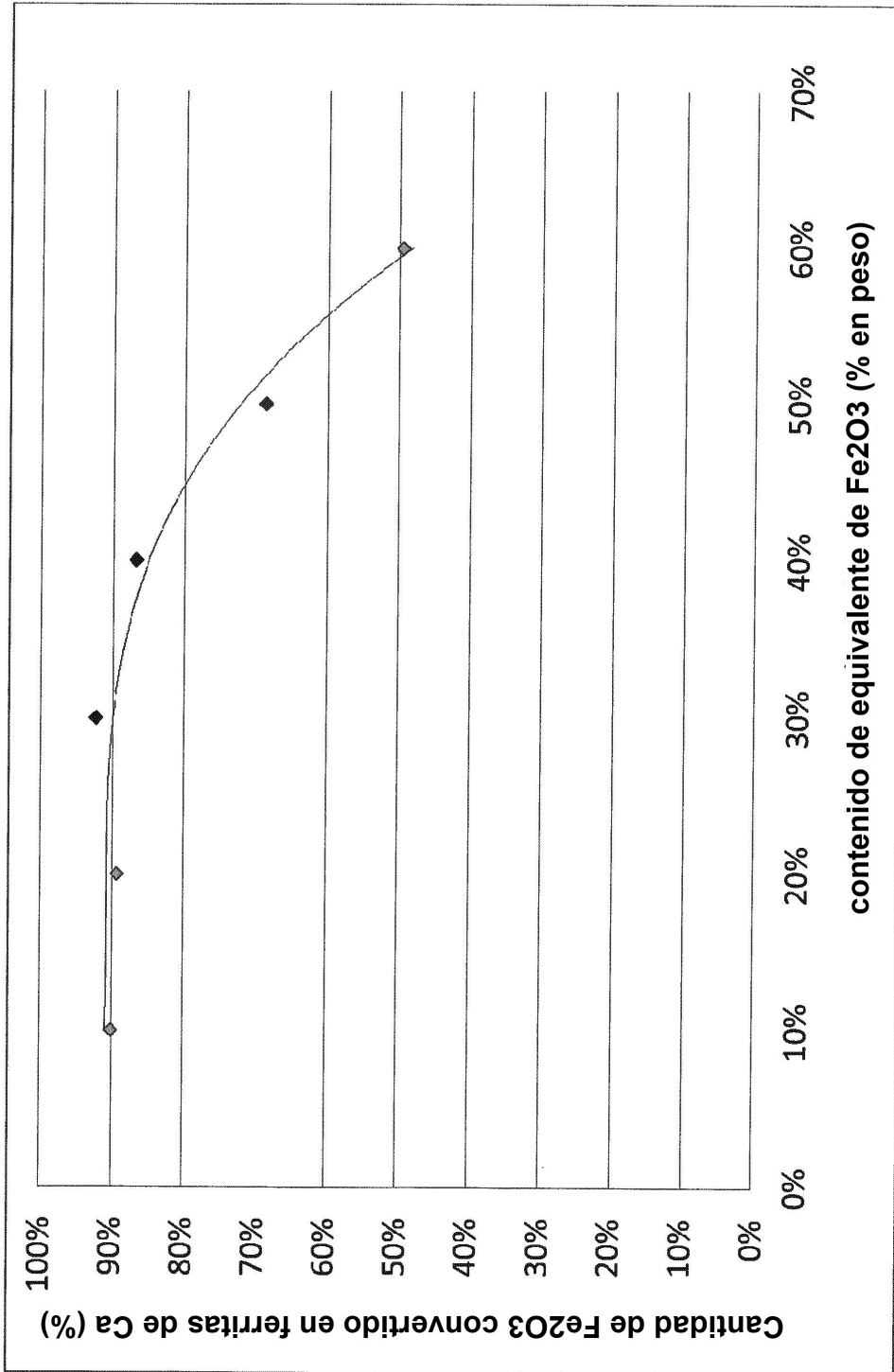
**Fig. 1**



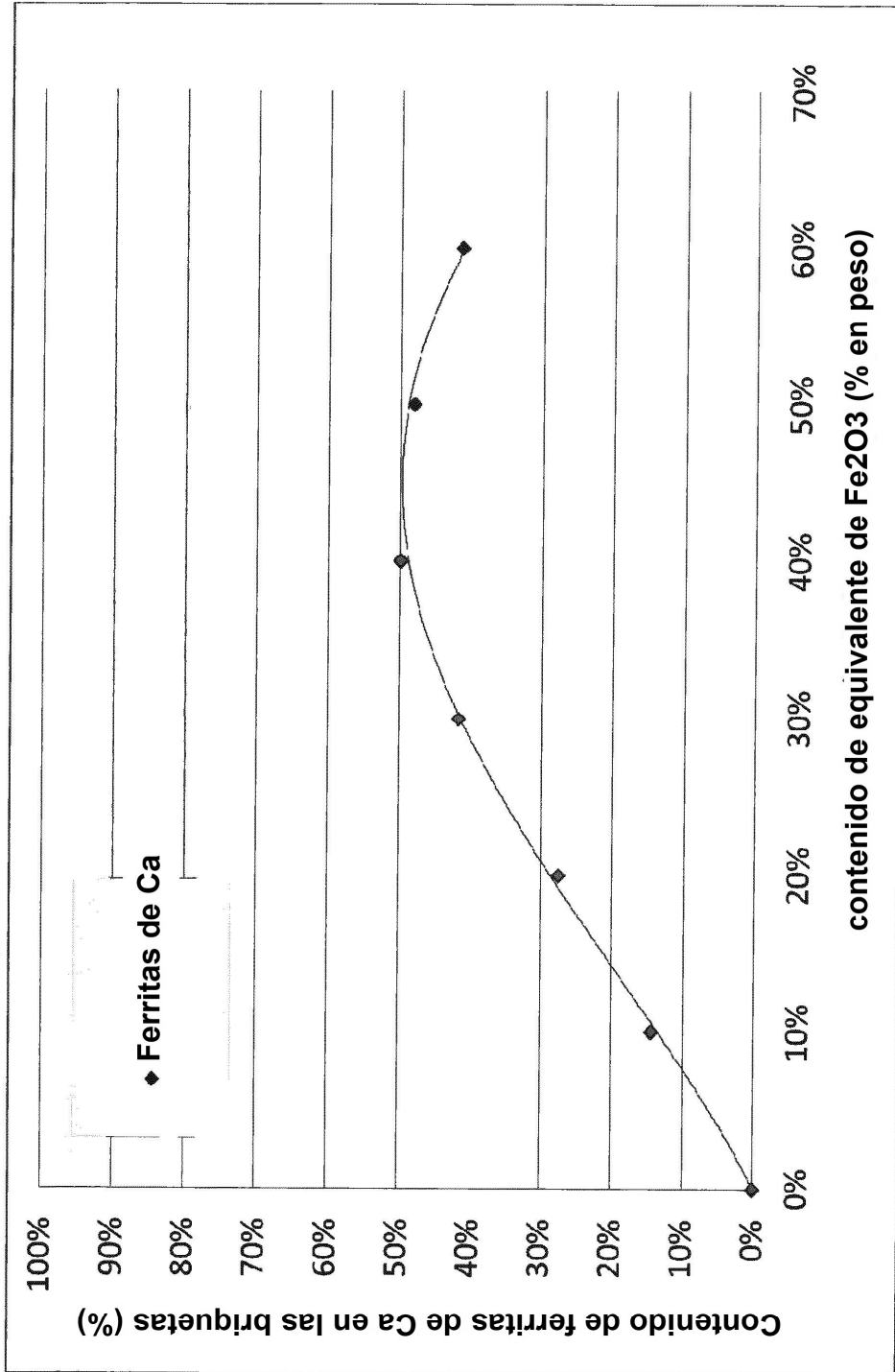
**Fig. 2**



**Fig. 3**



**Fig. 4**



**Fig. 5**