

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 977 434**

51 Int. Cl.:

**C10L 5/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.08.2017 PCT/GB2017/052383**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.02.2018 WO18033712**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2017 E 17754776 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2024 EP 3497189**

54 Título: **Briquetas**

30 Prioridad:

**15.08.2016 GB 201613915**

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

**23.08.2024**

73 Titular/es:

**BINDING SOLUTIONS LIMITED (100.0%)  
Materials Processing Institute, Eston Road  
Middlesbrough, Cleveland TS6 6US, GB**

72 Inventor/es:

**METCALFE, COLIN**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 977 434 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Briquetas

- 5 La presente invención se refiere a la producción de briquetas, por ejemplo, de carbón, metal o minerales metálicos. Típicamente, las briquetas se forman a partir de material en polvo y se utilizan aglutinantes que incluyen alcohol polivinílico (PVA, por sus siglas en inglés) al menos parcialmente saponificado y un ácido polialquilsilícico o siliconato de alquilo de metal alcalino. Las briquetas se curan en frío, pero también se pueden usar en altos hornos.
- 10 Existe una cantidad considerable de minerales en polvo en todo el mundo. Estos residuos resultan de procesos de fabricación minera y de generación de energía y representan un recurso potencial considerable para la fabricación de energía o metales. Un problema potencial de tales materiales en polvo es que resultan extremadamente difíciles de transportar en forma de polvo y, por ejemplo, el polvo fino de carbón en forma de polvo representa un riesgo potencial de explosión.
- 15 Los problemas adicionales con tales materiales incluyen que la simple adición de los materiales en polvo a una cámara de combustión o, por ejemplo, un alto horno o hierro sometido a reducción directa (DRI, por sus siglas en inglés), da como resultado el consumo del material antes de que llegue a la parte óptima de la cámara de combustión u horno.
- 20 Por lo tanto, existe la necesidad de poder aglomerar el material en polvo entre sí para permitir que se transporte con éxito o para permitir que se utilice en el interior de, por ejemplo, altos hornos.
- 25 El uso de, por ejemplo, PVA saponificado en combinación con melazas se ha empleado para ayudar en la producción de briquetas de carbón y coque que comprenden carbonato de calcio (documento DE 3335241). El uso de otros aditivos en el PVA, tales como almidón, también se ha descrito (documento EP 0252332) y también otras variaciones de la utilización del PVA como aglomerante (documentos US 4.586.936 y EP 0284252).
- 30 De manera adicional, también se conoce la utilización de otros aglomerantes, tales como almidón y otros materiales celulósicos solos (documento US 4.981.494) o tales como silicato de sodio (documento US 4.169.711) con tal material en forma de partículas. Tales silicatos se pueden usar en concentraciones de hasta el 30 % en peso.
- Las briquetas de metal también se pueden formar mediante la sinterización de polvo fino o clarificaciones de metal. Sin embargo, se necesita una gran cantidad de energía para sinterizar tal material.
- 35 Los problemas asociados a tales agentes aglomerantes incluyen que la resistencia de las briquetas a la humedad, por ejemplo, de la lluvia que cae sobre las briquetas terminadas, a menudo es limitada. Además, resulta deseable que la briqueta tenga la capacidad de resistir daños durante el transporte, por ejemplo, al caer desde cintas transportadoras u otros sistemas de transporte. La briqueta debe conservar su integridad a medida que pasa a través del horno hacia el horno de fusión, de lo contrario su rendimiento en, por ejemplo, altos hornos o plantas de DRI, puede verse afectado negativamente. Típicamente en la técnica, se usa cemento o aglomerantes de tipo arcilla para este fin. Sin embargo, el rendimiento de los hornos se reduce debido al volumen de la briqueta que se pierde debido a la sustitución de parte del carbón por cemento o arcilla. Además, la presencia del cemento o la arcilla aumenta la cantidad de sílice en el hierro y la escoria producida al final del proceso.
- 40
- 45 Hay otros problemas más prácticos asociados a otros aglomerantes, tales como el uso de almidones en el proceso, ya que, por ejemplo, los almidones son típicamente caros o difíciles de obtener en las grandes cantidades necesarias para las grandes cantidades de materiales en forma de partículas que están disponibles para su uso con tales procesos.
- 50 La presente invención se dirige a la identificación de que el mezclado de una diversidad de aglomerantes diferentes puede producir briquetas que tengan excelentes propiedades estructurales que se prestan para poder usarse en, por ejemplo, altos hornos y para su uso en la producción de energía.
- 55 Un primer aspecto de la invención proporciona una briqueta, que comprende:
- (i) un material en forma de partículas seleccionado de un material carbonoso, metal, mineral metálico, residuo mineral o una mezcla de los mismos; y
  - (ii) un aglomerante, comprendiendo el aglomerante (a) del 0,01 al 0,8 % en peso de la briqueta de alcohol polivinílico (PVA) al menos parcialmente saponificado y (b) del 0,01 al 1,0 % en peso de la briqueta de un ácido polialquilsilícico o siliconato de alquilo de metal alcalino.
- 60 El material carbonoso puede ser, por ejemplo, coque, grafito, negro de humo, turba o carbón. El carbón puede ser cualquier calidad de carbón, incluyendo lignitos, carbón subbituminoso, carbón bituminoso, carbón térmico o antracita.
- 65 Los residuos minerales incluyen cascarilla de laminación, lodos de laminación, finos de minerales o residuos que contienen metales.

## ES 2 977 434 T3

El metal puede ser, o el mineral metálico o residuo de mineral puede contener, hierro, zinc, níquel, cobre, cromo, manganeso, oro, platino, plata, titanio, estaño, plomo, vanadio, cadmio, berilio, molibdeno, uranio o mezclas de los mismos, o metal elemental o en forma de, por ejemplo, óxidos o silicatos.

- 5 El alcohol polivinílico típicamente se forma en el mercado a partir de acetato de polivinilo mediante la sustitución del radical de ácido acético del acetato por un radical de hidroxilo mediante la reacción del acetato de polivinilo con hidróxido de sodio en un proceso denominado saponificación. Parcialmente saponificado significa que algunos de los grupos acetato se han sustituido por grupos hidroxilo, formando, de ese modo, al menos un alcohol polivinílico parcialmente saponificado que contiene residuos de alcohol vinílico.
- 10 Típicamente, el PVA tiene un grado de saponificación de al menos el 80 %, típicamente al menos el 85 %, al menos el 90 %, al menos el 95 %, el 98 %, el 99 % o el 100 % de saponificación. El PVA se puede obtener en el mercado a través de, por ejemplo, Kuraray Europe GmbH de Frankfurt Am Main, Alemania.
- 15 Típicamente, se utiliza como solución en agua. El PVA se puede modificar para incluir un contenido de hidróxido de sodio.
- Típicamente, el aglomerante de PVA tiene un contenido de polímero activo del 12 al 13 % y un pH en el intervalo de 4 a 6 cuando está en solución.
- 20 La briqueta contiene entre el 0,01 y el 0,8 % en peso de PVA. Más típicamente, esta contiene el 0,5 % en peso, o el 0,4 % o 0,3 % en peso de PVA.
- 25 El siliconato de alquilo de metal alcalino puede ser un siliconato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de metal alcalino, tal como un siliconato de metilo de metal alcalino. Como alternativa, el resto del grupo metilo se puede sustituir por un resto de etilo, propilo o butilo.
- Típicamente, el metal alcalino es sodio o potasio, más típicamente potasio.
- 30 Lo más típicamente, se usa siliconato de metilo de potasio, por ejemplo, comercializado con el nombre comercial Silres por Wacker Chemie GmbH. Se ha hallado que esto crea briquetas con mejor resistencia a la caída o sulfato de lignina. Además, produce briquetas sorprendentemente estables al calor con briquetas capaces de mantener sustancialmente su forma en una atmósfera reductora de hasta 1.200 °C.
- 35 Los siliconatos de alquilo de metales alcalinos típicamente se hacen reaccionar con dióxido de carbono durante un proceso de curado para producir el ácido polialquilsilícico equivalente, tal como un ácido polialquil C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> silícico, tal como ácido polimetilsilícico. Estos se usan convencionalmente como agentes impermeabilizantes para mampostería.
- 40 Se usa del 0,01 % al 1,0 % en peso de la briqueta del ácido polialquilsilícico o siliconato de alquilo de metal alcalino, más típicamente el 0,5 % o 0,2 % en peso del material.
- 45 El solicitante también ha hallado que la adición de hasta el 15 % en peso, típicamente el 8 % o 5 % en peso, de un mineral metálico o de residuo mineral mejora adicionalmente la resistencia de la briqueta. Típicamente, el mineral metálico es, por ejemplo, el mineral que contiene hierro, tal como óxido ferroso o férrico.
- 50 El solicitante ha identificado que el uso del siliconato o ácido polisilícico específico mejora la resistencia del material. Es decir, por ejemplo, este mejora la resistencia en verde del material y permite que la briqueta que se forma sobreviva a caídas y golpes durante los procesos de transporte y también sobreviva al calor de un horno para permitirle avanzar hacia la zona de fusión de, por ejemplo, un alto horno.
- Se debe señalar que el término "briqueta" incluye objetos comúnmente denominados pellas, barras, lápices, briquetas y lingotes. Estos objetos comparten las características comunes de ser una forma de material compactado y se diferencian principalmente por su tamaño y forma.
- 55 El material en forma de partículas tiene típicamente un diámetro de 4 mm o menos. Típicamente, al menos el 10 % en peso del material en forma de partículas es capaz de pasar a través de un tamiz de 100 µm antes de la formación hasta dar una briqueta. La presencia de las partículas más pequeñas del material en forma de partículas mejora el empaquetamiento del material.
- 60 Los siliconatos de alquilo de metales alcalinos son, generalmente, conocidos en la técnica como agentes impermeabilizantes, más que como materiales que confieren alguna capacidad estructural o aglomerante. Sin embargo, un beneficio adicional del uso de tales siliconatos es que confieren cierta propiedad impermeabilizante a la briqueta e importan cierta resistencia a la presencia de humedad.
- 65 Típicamente, la briqueta comprende <15 %, <10 % o <5 % en peso de agua.

El contenido de agua se puede reducir mediante secado, como, por ejemplo, añadiendo cal viva (óxido de calcio) hasta una proporción típica del 3 %.

5 El solicitante ha hallado que la resistencia y resiliencia de la briqueta elaborada usando el primer aspecto de la invención se puede mejorar adicionalmente mediante la adición de un agente reticulante adecuado. Los agentes reticulantes adecuados incluyen, por ejemplo, glutaraldehídos, por ejemplo, en una proporción del 0,01 al 5 % en p/p. El hidróxido de sodio, por ejemplo, al 0,1 % en peso/peso, también se puede usar como agente reticulante. Otros reticulantes para el PVA incluyen glixal, resina de glixal, resina de PAAE (epiclorhidrina de poliamidoamina),  
10 formaldehídos de melamina, titanatos orgánicos (por ejemplo, Tizor™, Du Pont), ácido bórico, amonio, carbonato de circonio y bisulfato de dialdehído glutárico-bis-sodio. Típicamente, se usa hasta el 5 % y más típicamente el 3 % o 2 % en peso del agente reticulante. Esto permite, por ejemplo, que la cantidad de PVA se reduzca de, por ejemplo, el 0,8 % en peso o el 0,5 % en peso a, por ejemplo, el 0,3 % en peso o el 0,4 % en peso de PVA. Esta es una forma rentable de mejorar la resistencia del material.

15 La resistencia al agua de la briqueta de la invención se puede mejorar adicionalmente mediante, por ejemplo, la provisión de un agente impermeabilizante, tal como una capa de agente impermeabilizante. Típicamente, el agente impermeabilizante se pulveriza sobre la superficie externa de la briqueta después de que se haya formado la briqueta. Típicamente, los agentes impermeabilizantes incluyen copolímeros de estireno-acrilato, tales como Vinnapas™ SAF 34 (Wacker Chemie AG, Múnich, Alemania), que típicamente es una dispersión de partículas finas de un copolímero  
20 de estireno-acrilato, típicamente libre de etoxilato de alquil fenol; opcionalmente, este puede contener entre el 0,05 y el 1 % de goma guar.

Como alternativa, las briquetas se pueden recubrir mediante la pulverización con una capa de emulsión bituminosa.

25 Una alternativa a la pulverización de las briquetas con los materiales incluye, por ejemplo, la inmersión de las briquetas en una solución o dispersión del material impermeabilizante o la combinación del material impermeabilizante con el material en forma de partículas y el aglomerante.

30 Un agente humectante o tensioactivo, tal como una solución jabonosa, se puede usar para ayudar a humedecer el material en forma de partículas. Este se puede incluir en una proporción de hasta el 1 % en peso, o el 0,5 % o 0,1 % en peso. Los aglomerantes, el agente reticulante y los agentes impermeabilizantes se pueden proporcionar como soluciones acuosas antes de su uso con el material en forma de partículas.

35 Típicamente, las briquetas comprenden el aglomerante y, opcionalmente, el agente reticulante y/o el agente impermeabilizante cuando se usa, siendo el material restante el material en forma de partículas y cualquier humedad presente en el material. Típicamente, al menos el 70 %, al menos el 80 %, al menos el 90 % o al menos el 95 % de la briqueta es material en forma de partículas, tal como se ha definido anteriormente.

40 La invención también proporciona un método de producción de una briqueta de acuerdo con la invención que comprende mezclar un material en forma de partículas seleccionado de un material carbonoso, metal, mineral metálico, residuo mineral o mezclas de los mismos con un aglomerante que comprende (a) del 0,01 al 0,8 % en peso de la briqueta de alcohol polivinílico (PVA) al menos parcialmente saponificado, (b) del 0,01 al 1,0 % en peso de la briqueta de un ácido polialquilsilícico o silconato de alquilo de metal alcalino; comprimir la mezcla para formar una briqueta; y curar en frío la briqueta.  
45

La compresión puede, por ejemplo, ser mediante el uso de un molde o, como alternativa, por ejemplo, mediante el prensado con rodillos o la extrusión del material.

50 Opcionalmente, se puede usar un vacío para mejorar la absorción del aglomerante en el material en forma de partículas; sin embargo, el solicitante ha hallado que esto típicamente no es necesario.

Se puede usar un tensioactivo para ayudar a humedecer el material en forma de partículas.

55 Una vez que se ha formado la briqueta, se puede pulverizar con un agente impermeabilizante adicional, por ejemplo, tal como se ha definido anteriormente, o sumergirse en el agente impermeabilizante.

A continuación, se puede dejar curar la briqueta, por ejemplo, durante 12, 24 o 48 horas.

60 El proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente, por ejemplo, de 20 a 40 °C, de 0 a 30 °C, de 15 a 25 °C o 20 °C.

Los inventores también han hallado que los materiales en forma de partículas, tales como los definidos anteriormente, especialmente el metal, el mineral metálico o los residuos minerales, se pueden convertir en briquetas usando una mezcla de PVA totalmente hidrolizado, PVA parcialmente hidrolizado y un reticulante.

65 A continuación, se definirá la invención solo a modo de ejemplo, con referencia a los siguientes Ejemplos:

La adición de agente impermeabilizante al polvo fino de carbón

Se analizó un polvo fino de carbón Sasol con un tamaño de partícula de entre 0 y 4 mm de diámetro y un contenido de humedad del 5 % con PVA al 0,5 % (por ejemplo, Mowiol 47-88) en combinación con varios aditivos impermeabilizantes. Estos eran Goldcrest, Wacker DP 15, Silres 16 y Wacker DN 3109.

Se produjeron briquetas de 30 mm de tamaño mediante compresión.

De manera adicional, se utilizó una emulsión bituminosa con los productos. Originalmente, estos se pulverizaban sobre las briquetas, pero más tarde se halló que Silres se podía mezclar con el PVA y material en forma de partículas.

Las briquetas que se pulverizan con aditivos individuales se dejaron curar durante 28 horas y, a continuación, se sumergieron durante 8 horas en agua, se retiraron y analizaron mediante un ensayo de caída.

Los mejores materiales impermeabilizantes fueron la emulsión bituminosa y Wacker SAF 34. Este último es un copolímero de estireno-acrilato.

Los ensayos de caída se realizaron desde una altura de 2 metros sobre una superficie de hormigón y tuvieron que resistir un mínimo de dos caídas con el fin de poder superar el ensayo.

La combinación de finos ferrosos y PVA y los Silres

Se analizaron muestras de finos ferrosos, uno procedente de los Estados Unidos y otro de Sudáfrica. La fuente estadounidense tenía un tamaño de 0 a 4 mm de diámetro y la fuente sudafricana tenía un calibre de 0 a 2 mm, con un contenido de humedad del 0,5 %. Los finos se mezclaron con PVA al 0,5 % o menos, Mowiol 47-88 y Silres BS 16 al 0,02 % en un mezclador Hobart de laboratorio y, a continuación, se sometieron a formación de briquetas en una planta de formación de briquetas a presión.

El material procedente de los Estados Unidos se sometió a una presión de 8 a 10 toneladas y produjo muestras de aproximadamente 180 g que parecen satisfactorias. Estas se encontraban en un troquel de 40 mm. Al anterior material sudafricano se le añadió el 3,5 % de cal viva y se mezcló vigorosamente. Esto sobrevivió satisfactoriamente a un ensayo de caída desde 2 metros.

En ensayos adicionales, el mineral ferroso sudafricano se usó para estudiar otros aspectos de la invención.

Prueba 1

Se pesaron con precisión 100 g de mineral ferroso (0,2 mm de diámetro) en un recipiente mezclador. Se añadió tensioactivo (un par de gotas de solución jabonosa). Esto se mezcló durante un minuto. Se preparó un aglomerante mezclado, que comprendía el 10 % de la solución de PVA al 0,5 % (Mowiol 47-88 con el 0,2 % peso por peso de Silres BS 16). Se añadió el 0,5 % en peso de la solución al mineral ferroso y se mezcló durante un minuto. A continuación, esto se compactó en una prensa hidráulica de 8 toneladas usando un troquel de 20 mm y se extruyó. Se halló que las muestras curadas durante 24 horas no estaban completamente curadas y el centro de la muestra no estaba completamente curado. Después de 48 horas, la muestra parecía sólida

Prueba 2

El experimento anterior se repitió usando el 0,6 % del peso final de PVA y se prensó hidráulicamente a 7-8 toneladas con un troquel de 20 mm. Después de 24 horas, la muestra parecía que se había curado totalmente.

Prueba 3

Se mezclaron con precisión 100 g de mineral ferroso en un recipiente. Se añadió tensioactivo y se mezcló durante un minuto.

Se mezcló una mezcla de PVA 47-88 con Silres 16, pero se añadió el 5 % de la solución al 10 % y se mezcló durante un minuto. Esto se extruyó usando una prensa de troquel de 8 toneladas con un troquel de 20 mm. Esto mostró una mejora con respecto a las pruebas 1 y 2. Esto se quemó y analizó hasta 1.100 °C y resultó ser satisfactorio.

Prueba 4

Respecto a este material mezclado anteriormente, se aumentó el aglomerante de PVA al 0,65 %, se mezcló durante un minuto y se extruyó a 8 toneladas usando un troquel de 20 mm. El examen después de la extrusión mostró que la muestra era mucho más fuerte y producía un efecto sólido satisfactorio. Se completó satisfactoriamente un ensayo de quemado.

Ensayo 5

También se halló que los finos de hierro de 0,2 mm con un contenido de humedad del 3,6 % se aglomeraron exitosamente usando el 0,4 % de PVA al 0,02 %. Este material se extruyó con éxito usando un troquel de 12 mm y, a continuación, se cortó en longitudes de 12 mm. Se halló que el curado durante 48 horas mejoraba la resistencia en

verde del material. Se debe señalar que resulta posible reducir el contenido total de aglutinante al 0,35 % o, como alternativa, usar una solución de polímero superior, tal como el 12,5 %, para reducir la cantidad de líquido presente.

Ensayo de impermeabilización usando carbón de antracita de Sudáfrica

5 Se mezcló carbón de antracita en polvo (0-4 mm) con un tensioactivo (solución de jabón al 0,01 % en p/p), hidróxido de sodio el 0,02 % (en p/p).

10 Se mezcló Silres BS 16 al 0,2 % con el carbón. A continuación, la mezcla se prensó hidráulicamente usando un troquel de 20 mm para formar briquetas.

15 En ausencia de PVOH, las briquetas parecen estar demasiado secas y parecen carecer de resistencia mecánica. La adición de PVOH al 5 % en peso por peso produjo una briketa que parecía ser sólida y superó un ensayo de caída desde 2 metros.

15 Esto se repitió en el caso de Silres más PVA más glutaraldehído como reticulante al 0,02 % (en p/p). Se observó que esto mejoraba la resistencia del material.

20 Se observó que la emulsión bituminosa pulverizada sobre la briketa mejoraba la impermeabilización del material.

Carbón y óxido ferroso

25 La adición de hasta el 15 % de material en forma de partículas que contenía óxido ferroso al carbón, en combinación con el 0,5 % de PVOH y el 0,2 % de Silres, se halló que mejoraba la resistencia de las briquetas, según lo analizado mediante ensayos de caída.

El uso de PVA total y parcialmente saponificado con reticulante (comparativo)

Ensayo 1

30 **Material:**  
Escoria de silicato de ferromanganeso frágil con un importante contenido metálico. Procesado en laboratorio hasta un tamaño de: 4 mm y un mínimo del 20 % que supera los 0,063 mm  
Fuente: Kazajstán

35 **Mezcla:**  
Escoria de silicato de ferromanganeso  
0,25 % en p/p de alcohol polivinílico completamente saponificado en una solución al 10 %  
0,25 % en p/p de alcohol polivinílico parcialmente saponificado en una solución al 10 %  
Reticulante de glutaraldehído al 0,02 % en p/p  
40 1 % en p/p de agua

La mezcla se prensó a 9 toneladas, con 30 mm de diámetro  
Se produjeron muestras satisfactorias con respecto a la resistencia al curado en frío.  
Las muestras se colocaron en un horno de mufla en atmósfera normal hasta 1.100 °C durante 2 horas.  
45 Las muestras quedaron muy duras cuando se enfriaron.

Efecto de los reticulantes sobre PVA (comparativo)

Ensayo 1

50 **Material que se va a aglomerar:**  
Finos de cantera de mineral de hierro no beneficiado (hematita), con un tamaño de 4 mm. Contiene sílice y otros minerales. Fuente: India

55 **Mezcla:**  
Finos de cantera  
0,5 % en p/p de alcohol polivinílico parcialmente saponificado en una solución al 10 %  
Reticulante de glutaraldehído al 0,02 % en p/p  
3 % en p/p de agua

60 La mezcla se prensó a 9 toneladas, con 30 mm de diámetro  
Se produjeron muestras satisfactorias con respecto a la resistencia al curado en frío. Los ensayos de usuario final mostraron que la resistencia conservada después del calentamiento en una atmósfera reductora a 600 y 950 °C era marginal.

Ensayo 2

65 **Material que se va a aglomerar:**

## ES 2 977 434 T3

Finos de cantera de mineral de hierro no beneficiado (hematita), con un tamaño de 4 mm. Contiene sílice y otros minerales. Fuente: India

Mezcla:

- 5 100 % de finos de cantera  
0,455 % de alcohol polivinílico en una solución al 12,5 %  
Reticulante de hidróxido de sodio al 0,02 %  
3 % de agua
- 10 La mezcla se prensó a 9 toneladas, con 30 mm de diámetro  
Se produjeron muestras satisfactorias con respecto a la resistencia al curado en frío. La resistencia conservada después del calentamiento en una atmósfera reductora a 600 y 950 °C fue satisfactoria:

Resultados del ensayo

15

Muestras	1	2	Referencia estándar
Ensayo de caída en verde	Superado	Superado	Personalizada y práctica
Ensayo de rotura: ensayo de caída de 6 x 2 m	>95 % *	>94 % *	Interna para materiales de 1 kg
Volteador en frío			Derivada de la norma ISO3271
	99 %	99 %	
Ensayo de resistencia a la compresión en frío			BS ISO 4700:2007
	250 kgf	280 kgf	

Muestras	1	2
Atmósfera reductora sí/no		
	SÍ	SÍ
Temperatura del horno	600	950
Duración	2 h	2 h
% de pérdida de peso	7,0 %	17,9 %
% conservado después del volteador	99	96

### Ensayo 3

- 20 El ensayo 2 se amplió con éxito en una planta de formación de briquetas y las briquetas de tipo almohada de 45 mm demostraron las mismas propiedades que las muestras de laboratorio

Aglomeración de residuos minerales finos usando aglomerante de polisacárido (comparativo)

### Ensayo 1

- 25 Material que se va a aglomerar:  
Polvo muy fino (+40 % -0,063 mm), condiciones de secado, finos de horno de arco (EAF)  
Fuente: Sudáfrica COREX

## ES 2 977 434 T3

Mezcla:

EAF

0,5 % en p/p de alcohol polivinílico en una solución al 10 %

Reticulante de glutaraldehído al 0,02 % en p/p

3 % de agua

- 5 Se halló que este aglomerante era incompatible con el polvo fino y el PVOH cayó fuera de la solución, debido a la alcalinidad y/u oligoelementos, tales como el boro en el polvo fino de EAF. No es posible la aglomeración.

### Ensayo 2

Material que se va a aglomerar:

- 10 Polvo muy fino (+40 % -0,063 mm), condiciones de secado

Fuente: Sudáfrica COREX

Mezcla:

100 % de polvo fino de EAF (SA)

- 15 0,6 % de aglomerante de polisacárido orgánico y aniónico

0,02 % de glutaraldehído

2 % de agua añadida

Se mezcla durante 30 s y se presan 10 toneladas en muestras de 30x30 mm.

La mezcla logró muestras satisfactorias que alcanzaron las siguientes propiedades:

- 20 Se calienta hasta 950 °C en aire durante 1 hora: se conserva la resistencia, se supera el ensayo de caída de 2x2 m  
Se calienta hasta 950 °C en atmósfera reducida durante 2 horas, tal como se ha indicado anteriormente.  
Se calienta de 600 a 1.100 °C en atmósfera reductora durante 8 horas. Muestras muy duras en la región de resistencia a la compresión de 2,5 MPa.

### Ensayo 3

- 25 Material que se va a aglomerar:

Polvo fino que contiene hierro proveniente de colectores húmedos en una planta de hierro sometido a reducción directa "Iodos de DRI".

Mezcla

Lodos de DRI al 100 %

- 30 0,5 % de polisacárido aniónico en solución al 10 %

0,02 % de glutaraldehído

3 % de agua añadida

Muestras de 30 mm visualmente satisfactorias (carga de 10 t). No superaron el ensayo de caída.

El aglomerante aumentó al 7 %, con el ensayo de caída satisfactorio, y el agrietamiento comenzó en la 3ª caída.

- 35 Ensayo de temperatura en atmósfera reductora a 1.000 °C satisfactoria.

### Ensayo 4

Material: finos desde la alimentación de pellas de óxido de hierro hasta la planta de reducción directa

100 % de óxido

- 40 0,6 % de polisacárido aniónico en solución al 1,0 %

Glutaraldehído al 0,02 %

3 % de agua

Insatisfactorio: no se supera el ensayo de caída

- 45 Ensayo 5

Material: finos desde la alimentación de ellas de óxido de hierro hasta la planta de reducción directa

100 % de óxido

0,6 % de polisacárido aniónico en solución al 10 %

0,3 % de A en solución al 10 %

- 50 Glutaraldehído al 0,02 %

3 % de agua

Insatisfactorio: no se supera el ensayo de caída

- 55 Los resultados de ensayo adicionales son los siguientes:

Resultados de la reacción posterior de pellas en planta de DRI sin material de recubrimiento:

N.º de muestra	1	3	10
kN de ccs	1,16	3,6	1,74

(continuación)

N.º de muestra	1	3	10
% de Fe total	86,3	86,6	87,1
% de metalización	94,2	90,3	93,9

Finos de mineral de hierro (comparativo)

5 Los finos de mineral de hierro se aglomeraron con aglomerante usando un mezclador por lotes de doble eje a una velocidad mínima de 45 rpm. A fin de formar las briquetas, se usó una prensa de rodillos.

Mezcla 1

10 A los finos de mineral de hierro minado con granulometría de 0-4 mm se les añadió el 4,0 % de una resina acuosa de fenol formaldehído del tipo RESOL y el 30-40 % de sólidos. Esto se mezcló y se produjeron briquetas cilíndricas a una presión de 8 toneladas.

Mezcla 2

15 Se emulsionó una resina de fenol formaldehído de tipo RESOL en un vehículo de metanol y que tenía un contenido de sólidos del 30-50 % de la siguiente manera: se agitaron 500 ml de una solución al 30 % de PVOH de calidad 4/80 a 450 rpm. Se añadieron lentamente 500 ml de resina. A continuación, se añadieron 2 ml de una solución de PVOH al 10 %.

La emulsión se verificó mediante microscopía y permaneció estable durante más de 5 días a 25 °C

20 La emulsión se diluyó con agua en una proporción de 4:1 y se mezcló al 5 % con finos de mineral de hierro minado. Esto se mezcló y se produjeron briquetas cilíndricas a una presión de 8 toneladas.

Mezcla 3

25 Se mezcló una resina de fenol formaldehído de tipo RESOL en forma de polvo con goma guar en polvo de calidad 5.000 cps. La proporción fue de 30 partes de resina por 1 parte de goma. Se produjo una solución acuosa mediante la adición de 300 g a 1 litro de agua, al tiempo que se agitaba. Se mezcló el 5 % con finos de mineral de hierro minado. Esto se mezcló y se produjeron briquetas cilíndricas a una presión de 8 toneladas.

Mezcla 4

30 Se produjo una solución al 1 % de goma guar en polvo de calidad 5.000 cps. A esta se le añadió el 30 % de una resina de fenol formaldehído de tipo RESOL en forma de polvo, al tiempo que se agitaba. Se mezcló el 5 % con finos de mineral de hierro minado. Esto se mezcló y se produjeron briquetas cilíndricas a una presión de 8 toneladas.

**Equipos para ensayos de reducción-desintegración**

35 Las briquetas se colocaron en soportes cerámicos en el centro de la zona de calentamiento y se sometieron al flujo de gas. Se pudieron analizar un máximo de 4 briquetas a la vez (100-150 g).

En lo que respecta a los ensayos, el BSL prestó un tambor volteador con la especificación ISO 4696-2. Se usaron rodillos dobles de velocidad variable para hacer rodar el tambor, calibrado a 30 RPM.

40 Procedimiento de ensayo

Ensayo de RDI:

Temperatura del tubo: 550 +/-10 °C

Tiempo en zona de reducción: 30 min

Condiciones del gas: 70 % de nitrógeno/30 % de dióxido de carbono a aprox. 300 litros/hora

45 Tiempo de enfriamiento: 1 hora en caja de cerámica

Volteador: 300 revoluciones a 30 rpm/900 revoluciones a 30 rpm

Resultados: índice de degradación de reducción

N.º de mezcla	Resultado	Resultado	Comentarios
	RDI	Resistencia	
1	10	6,5 kN	buena

## ES 2 977 434 T3

(continuación)

N.º de mezcla	Resultado	Resultado	Comentarios
2	14	5 kN	buena
3	63	6,5 kN	deficiente
4	12	7 kN	buena

### Residuos de hierro superfinos para balsas de residuos/sistemas de lavado (comparativo)

- 5 El análisis mediante XRF dio los siguientes contenidos de Fe (como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):  
55,7 % por debajo de 20 micrómetros  
89,2 % de 150-20 micrómetros
- 10 Estos se aglomeraron mediante un mezclador por lotes de dos ejes y se formaron en briquetas tal como se ha descrito anteriormente.

### Especificación

Las briquetas deben tener una resistencia de 150 kg/cm y soportar 30 caídas con una pérdida máxima del 10 %.

### 15 Resumen del trabajo

Se produjeron cilindros de 32 mm de diámetro con diferentes proporciones de mezcla y se analizaron en el laboratorio de DTS, Stockton on Tees, Reino Unido.

Se añadió aglomerante en forma de polvos a una suspensión húmeda de hierro, típicamente compuesta por lo siguiente:

- 20 Poliacrilamida aniónica 8 partes

Goma guar 1 parte

Óxido de calcio 3 partes

El mezclado se realizó mediante un mezclador de alta velocidad y alto cizallamiento

### 25 Resultados

Tamaño inferior a 20 micrómetros

N.º de referencia	Humedad añadida	Aglomerante (% en peso)	Resistencia en kN	N.º de caídas, desde 2 m
77/15a	12	BSL539→Resina de fenol formaldehído de tipo RESOL	4,1	3
77/15b	12	BSL200→Poliacrilamida (aniónica)	nd	1
77/15c	12	BSL139→Resina de fenol formaldehído	0,7	0
80/15a	20	BSL203→Poliacrilamida	nd	7
80/15b	20	BSL203→Poliacrilamida	1,5	15
80/15c	15	B SL201→Poliacrilamida	2,2	15
80/15d	20	BSL201→Poliacrilamida	3,3	30+
80/15e	20	BSLCSF→Mezcla de cemento inorgánico y sílice pirógena	1,55	0
80/15f	20	BSL150→Solución de carboxilato de sodio	1,3	2

Tamaño de partícula de 150-20 micrómetros

## ES 2 977 434 T3

N.º de referencia	Humedad añadida	Aglomerante (% en peso)	Resistencia en kN	N.º de caídas, desde 2 m
78/15A	10	BSL539→Resina de fenol formaldehído de tipo RESOL	0,5	0
78/15B	10	BSL203→Poliacrilamida	1,3	10
81/15	10	BSL203→Poliacrilamida	1,5	8
82/15	15	BSL201→Poliacrilamida	3,2	18
84/15	15	BSL201→Poliacrilamida	3,9	+30 (pella de 20 mm)

80/15d y 84/15 se ampliaron a una planta piloto de extrusión, con un número de caídas de +40.

### Coque de baja calidad (coque a base de lignina) (comparativo)

5 Una formulación para la aglutinación en frío de una brisa de coque de baja calidad que cumple con la resistencia a altas temperaturas, la resistencia al desgaste y la resistencia a la manipulación en frío.

La aglomeración se llevó a cabo usando un mezclador por lotes de una velocidad mínima de 45 rpm.

- 10
- Se añadió al coque el 35 % en peso de una solución de goma al 1 %, siendo la calidad de goma preferida la técnica de 5.000 cps. Esta se usó para rellenar al menos algunos de los poros del coque.
  - A esto se le añadió el 1 % de emulsión acrílica de estireno y se mezcló para aglomerar el coque.
  - Se añadió el 8 % en peso de cemento de endurecimiento rápido para darle fuerza y resistencia al calor a la briqueta.
  - Se requiere tratamiento adicional después del proceso de formación de briquetas.
- 15
- Se usó una prensa de rodillos para que la proporción de agua/cemento no se viera afectada en la extrusión. Las briquetas se dejaron curar durante unos días, dependiendo de la temperatura. Idealmente, la temperatura se elevó hasta 25 °C, sin demasiada manipulación de las briquetas.

### Tratamiento adicional

- 20
- Se preparó una solución a 1:4 de la emulsión de estireno acrílico y se hicieron pasar las briquetas a través de la solución, por ejemplo, mediante una cubeta de inmersión en un recorrido de cinta transportadora. Esto aporta alrededor del 1 % de producto químico en bruto. Esto se dejó secar. Esto aporta resistencia a la abrasión y resistencia al agua.

25 Resultados de ensayos en muestras preparadas en laboratorio

Ensayo	Resultado
Densidad	-
Resistencia a la compresión	1,45 kN
Abs. de agua	21 %
Resistencia a la compresión después del agua	1,33 kN
Resistencia a la compresión en caliente	0,62 kN

## ES 2 977 434 T3

(continuación)

Ensayo	Resultado
Abrasión	90
Ensayo de caída	98,5

Esto demuestra que se pueden producir briquetas de coque usando coque de mala calidad que cumplan con los estándares necesarios para su uso en, por ejemplo, hornos.

REIVINDICACIONES

1. Una briqueta curada en frío, que comprende:
  - (i) un material en forma de partículas seleccionado de un material carbonoso, metal, mineral metálico, residuo mineral o una mezcla de los mismos; y
  - (ii) un aglomerante, comprendiendo el aglomerante (a) del 0,01 al 0,8 % en peso de la briqueta de alcohol polivinílico (PVA, por sus siglas en inglés) al menos parcialmente saponificado, (b) del 0,01 al 1,0 % en peso de la briqueta de un ácido polialquilsilícico o siliconato de alquilo de metal alcalino.
2. Una briqueta de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el siliconato de alquilo de metal alcalino es un siliconato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de metal alcalino o el ácido polialquilsilícico es un ácido polialquil C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> silícico.
3. Una briqueta de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el siliconato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de metal alcalino es siliconato de metilo de potasio o en donde el ácido polialquil C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> silícico es ácido polimetilsilícico.
4. Una briqueta de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende hasta el 99 % en peso de material en forma de partículas.
5. Una briqueta de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, que comprende un material carbonoso y hasta el 15 % en peso de un mineral metálico en forma de partículas o un residuo metálico en forma de partículas.
6. Una briqueta de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, en donde el material en forma de partículas tiene un tamaño de partícula de 4 mm de diámetro o menos, opcionalmente, en donde al menos el 10 % en peso del material en forma de partículas es capaz de pasar a través de un tamiz de 100 µm antes de la formación hasta dar una briqueta.
7. Una briqueta de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, que comprende, adicionalmente, hasta el 5 % en peso de un agente reticulante, típicamente el 2 % en peso.
8. Una briqueta de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que comprende, adicionalmente, un agente impermeabilizante que comprende un copolímero de estireno-acrilato o una emulsión bituminosa, en combinación con el material en forma de partículas o en forma de capa sobre la superficie externa de la briqueta.
9. Una briqueta de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que tiene un contenido de humedad <15 % en peso.
10. Un método para la producción de una briqueta de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que comprende:
  - (i) mezclar un material en forma de partículas, seleccionado de un material carbonoso, metal, mineral metálico, residuo mineral o mezclas de los mismos con un aglomerante que comprende (a) del 0,01 al 0,8 % en peso de la briqueta de alcohol polivinílico (PVA) al menos parcialmente saponificado, (b) del 0,01 al 1,0 % en peso de la briqueta de un ácido polialquilsilícico o siliconato de alquilo de metal alcalino;
  - (ii) comprimir la mezcla para formar una briqueta; y
  - (iii) curar en frío la briqueta.
11. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende la etapa de mezclar un agente reticulante con el material en forma de partículas antes del curado.
12. Un método de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en donde se pulveriza un agente impermeabilizante sobre la briqueta, en donde el agente impermeabilizante comprende un copolímero de estireno-acrilato o una emulsión bituminosa.