



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(11) **PI 0417529-8 B1**

(22) Data de Depósito: 08/12/2004
(45) Data da Concessão: 11/12/2012
(RPI 2188)



(51) *Int.Cl.:*
C22B 1/24
C22B 1/243
C22B 1/244

(54) Título: **PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE AGLOMERADOS DE MINÉRIO DE FERRO COM USO DE SILICATO DE SÓDIO CONTENDO AGLUTINANTE.**

(30) Prioridade Unionista: 12/12/2003 US 60/529,000

(73) Titular(es): Akzo Nobel N.V.

(72) Inventor(es): James John Schmitt, Ronald Geert Smeink

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE AGLOMERADOS DE MINÉRIO DE FERRO COM USO DE SILICATO DE SÓDIO CONTENDO AGLUTINANTE"**.

5 A invenção refere-se a um processo para produção de aglomerados de minério de ferro.

Tal processo é conhecido da US 6.293.994, que descreve um processo de produção de péletes de mineral cozido pela mistura de material mineral em partículas com umidade e aglutinante compreendendo substancialmente polímeros orgânicos solúveis em água e silicato de metais alcali-
10 nos em uma quantidade de peso seco que é ou (a) acima de 0,13% com base na mistura úmida ou (b) acima de 0,08% com base na mistura úmida e a pelo menos três vezes o peso seco do polímero orgânico solúvel em água. O polímero preferido é um polímero sintético formado de um monômero etilenicamente não-saturado solúvel em água ou uma combinação de monô-
15 meros. A grande quantidade de silicato de metal alcalino nos péletes descritos na US 6.293.994 geralmente é indesejável, porque silicatos podem diminuir o processo de redução nas operações de produção de aço pelo bloqueio dos caminhos que os gases de redução usam para permear o pélete, o que leva a um aumento nos custos de energia. Além disso, o uso de tais
20 grandes quantidades de silicato de metais alcalinos resulta em péletes brutos que têm tendência a se deformar, o que por sua vez pode levar o péletes de diferentes tamanhos e formas, resultando em um processo ineficiente para preparação de péletes cozidos.

O objetivo da presente invenção é fornecer aglomerados de mi-
25 nério de ferro com propriedades físicas melhoradas.

A presente invenção fornece um processo para produção de aglomerados de minério de ferro compreendendo a aglomeração de partículas finas de minério de ferro na presença de um sistema aglutinante onde o sistema aglutinante compreende um aglutinante e um silicato de metal alcali-
30 lino e onde o silicato de metal alcalino está presente em uma quantidade de entre 0,0001 a 0,08 por cento em peso, com base no peso total do aglomerado de minério de ferro seco, onde o sistema aglutinante é livre de polímero

sintético. O processo da invenção leva a aglomerados de minério de ferro com resistência à compressão a frio, resistência ao preaquecimento e resistência à compressão a seco aumentadas em relação ao uso de sistemas aglutinantes convencionais compreendendo o mesmo aglutinante. Além disso, pequenas quantidades de silicato de metal alcalino já são suficientes para obter-se uma melhoria significativa nas propriedades físicas dos aglomerados. Além disso, a quantidade específica de silicato de metal alcalino faz com que os aglomerados obtidos com o processo da invenção tenham um grau de deformação similar ou levemente mais alto que os sistemas aglutinantes onde o silicato de metal alcalino está ausente. Em contraste, sistemas aglutinantes compreendendo uma quantidade maior de silicato de metal alcalino mostram um aumento significativo no grau de deformação, que é indesejável. Adicionalmente, o uso de silicato de metal alcalino de acordo com a invenção pode permitir a redução da quantidade de aglutinante sem uma perda significativa das propriedades físicas dos aglomerados obtidos.

A quantidade de silicato de metal alcalino preferivelmente é no máximo 0,07 por cento em peso (% em peso), e mais preferivelmente no máximo 0,06% em peso, com base no peso total de aglomerado de minério de ferro seco. Por "aglomerado de minério de ferro seco" entende-se o total de todos os ingredientes usados na formação do aglomerado de minério de ferro exceto água. Preferivelmente a quantidade de silicato de metal alcalino é de pelo menos 0,02% em peso, e mais preferivelmente pelo menos 0,04% em peso, com base no peso total do aglomerado de minério de ferro seco. Foi descoberto que os péletes preparados usando-se um sistema aglutinante compreendendo pelo menos 0,04% em peso de silicato de metal alcalino tendo geralmente uma superfície lisa e resistência mais alta à abrasão, enquanto que péletes preparados usando-se um sistema aglutinante compreendendo menos de 0,04% em peso de silicato de metal alcalino geralmente apresentam uma superfície áspera, que pode levar à geração de finos de detritos durante o processamento dos péletes conformados, por exemplo, durante o transporte dos péletes.

O silicato de metal alcalino geralmente é um silicato de sódio,

mas outros silicatos de metais alcalinos podem ser usados. Exemplos de silicatos de sódio são o metassilicato de sódio e o vidro solúvel (metassilicato de sódio) disponível comercialmente. Nos silicatos de sódio, a razão molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ está geralmente na faixa de 2:1 até 1:5, preferivelmente na faixa de 1:1 até 1:4. A quantidade de silicato de metal alcalino no sistema aglutinante é geralmente pelo menos 1% em peso, preferivelmente pelo menos 10% em peso, e mais preferivelmente pelo menos 15% em peso, e geralmente é no máximo 99% em peso, preferivelmente no máximo 85% em peso, e mais preferivelmente pelo menos 75% em peso, com base no peso total do sistema aglutinante.

O silicato de metal alcalino está preferivelmente bem disperso nas partículas a serem aglomeradas. O silicato pode ser adicionado às partículas de minério de ferro na forma de um pó seco, uma suspensão aquosa, uma solução aquosa, etc. Preferivelmente o silicato de metal alcalino é adicionado na forma de uma solução aquosa.

O aglutinante no sistema aglutinante da invenção pode ser um aglutinante inorgânico são bentonita e cal hidratada. No contexto da presente aplicação o silicato de metal alcalino não é considerado como sendo um aglutinante inorgânico. Exemplos de aglutinantes orgânicos são polímeros incluindo:

(1) polímeros naturais solúveis em água, tal como goma guar, amido, alginatos, pectinas, goma xantana, resíduos de laticínios, produtos relativos a madeira, lignina, e similares.

(2) polímeros naturais modificados tais como derivados de guar (por exemplo, hidroxipropil guar, carboximetila guar, carboximetilhidroxipropil guar), amido modificado (por exemplo amido aniônico, amido catiônico), derivados de amido (por exemplo, dextrina), e derivados de celulose, tal como sais de metais alcalinos de carboximetil celulose, hidroxietil celulose, hidroxipropil celulose, carboximetilhidroxietil celulose, metil celulose, derivados de lignina (por exemplo, carboximetil lignina), e similares.

Os polímeros anteriormente mencionados podem ser usados sozinhos ou em várias combinações de dois ou mais polímeros.

O sistema aglutinante é livre de polímeros sintéticos. Exemplos polímeros sintéticos são poliacrilamidas. Tais como poliacrilamidas parcialmente hidratadas, metracrilamida e polimetacrilamida, poliacrilatos e seus copolímeros, óxidos de polietilenos e similares.

5 Um outro aspecto da presente invenção é um processo para produção de aglomerados de minério de ferro compreendendo a aglomeração de partículas finas de minério de ferro na presença de um sistema aglutinante onde o sistema aglutinante compreende carboximetil celulose ou um de seus sais e um silicato de metal alcalino. O uso da combinação de carboximetil celulose e de silicato de metal alcalino leva a aglomerados com propriedades físicas aumentadas, tais como resistência à compressão a frio, resistência ao preaquecimento e resistência à compressão a seco. Adicionalmente, a redutibilidade do ferro no aglomerado geralmente é maior que a que é observada quando um sistema aglutinante compreendendo é usado um aglutinante inorgânico no processo de aglomeração.

A invenção também refere-se a um sistema aglutinante compreendendo carboximetil celulose e um silicato de metal alcalino. A quantidade de silicato de metal alcalino no sistema aglutinante é geralmente pelo menos 1% em peso, preferivelmente pelo menos 10% em peso, e mais preferivelmente pelo menos 15% em peso, e geralmente é de no máximo 99% em peso, preferivelmente no máximo 85% em peso, e mais preferivelmente no máximo 75% em peso com base no peso total do sistema aglutinante.

A carboximetil celulose ou o seu sal (ambos são referidos como "CMC") é preferivelmente solúvel em água. Os sais preferidos de carboximetil celulose são sais de metais alcalinos de carboximetil celulose. Desses sais de metal alcalino o sal de sódio é preferido. O CMC usado na presente invenção geralmente tem um grau de substituição (número médio de grupos carboximetil éter por unidade de cadeia de repetição de anidroglicose da molécula de celulose) de pelo menos 0,4, preferivelmente pelo menos 0,5, e mais preferivelmente pelo menos 0,6, e no máximo 1,5, mais preferivelmente pelo menos 1,2, e mais preferivelmente ainda no máximo 0,9. Geralmente, o grau médio de polimerização da composição da massa de celulose é de pelo

menos 50, preferivelmente pelo menos 250, e mais preferivelmente pelo menos 400, e geralmente ele é no máximo 8.000, preferivelmente no máximo 7.000 e mais preferivelmente no máximo 6.000. É mais preferido usar-se carboximetil celulose de sódio tendo uma viscosidade Brookfield em uma
5 solução aquosa a 1% de mais de 2.000 cps a 30 rpm, eixo nº 4. Ainda mais preferida é a carboximetil celulose de sódio tendo uma viscosidade Brookfield em uma solução aquosa a 1% de mais de cerca de 4.000 cps a 30 rpm, eixo nº 4.

Uma série de aglutinantes disponíveis comercialmente contendo
10 carboximetil celulose de sódio especialmente úteis na presente invenção está disponibilizado pela Akzo Nobel, sob a marca registrada Peridur®.

A maneira pela qual o aglutinante é adicionado ao material em partículas depende do tipo de material sendo aglomerado, do tipo de aglutinante sendo usado, e do resultado desejado. Por exemplo, o aglutinante po-
15 de ser adicionado como um pó seco, uma suspensão aquosa, uma solução aquosa, um gel aquoso, um sol aquoso (sistema coloidal), etc.

A quantidade de aglutinante empregado também varia com os resultados desejados. Por exemplo, quando é usado um aglutinante orgânico, a quantidade de aglutinante pode variar de 0,0025 a 0,5% em peso, com
20 base no peso das partículas de minério de ferro, com uma faixa preferida sendo 0,005 a 0,2% em peso. No caso de um aglutinante inorgânico, a quantidade de aglutinante pode variar por exemplo de 0,1 a 3% em peso, com base no peso das partículas de minério de ferro.

O aglutinante e o silicato de metal alcalino podem ser adiciona-
25 dos às partículas de minério de ferro juntos, um após o outro, etc. Isto não é crítico, contanto que seja tomado cuidado para assegurar que quando ocorre a aglomeração, o aglutinante e os aditivos estejam presentes para execução.

O processo da invenção é útil na aglomeração de partículas fi-
30 nas de minério de ferro. A invenção, entretanto, não é limitada a minérios de ferro e é também útil na aglomeração de partículas finas de outros minérios metálicos. Esta invenção é particularmente bem-adaptada para a aglomera-

ção de materiais contendo ferro, inclusive depósitos de minério de ferro, lixo de minério, finos frios e quentes de um processo de sinterização, óxidos de ferro de poeiras coletadas em sistemas, ou suspensões aquosas de concentrados de minério de ferro de fontes naturais ou recuperado de vários processos. O minério de ferro ou qualquer um entre uma ampla variedade dos minerais a seguir podem formar uma parte do material a ser aglomerado: taconita, magnetita, hematita, limonita, goetita, siderita, franklinita, pirita, chalcopirita, cromita, limenita, e similares.

O tamanho do material sendo aglomerado varia de acordo com os resultados desejados. Por exemplo, quando o material em partículas que está sendo aglomerado é minério de ferro, 100% das partículas devem ter menos de 80 mesh, preferivelmente 90% têm menos de 200 mesh e mais preferivelmente 75% têm menos de 325 mesh.

É também considerado o uso de aditivos convencionais, por exemplo uma base tal como hidróxido de sódio, ou outros aditivos tais como citrato de sódio, oxalato de sódio, etc. Esses aditivos, seu propósito e seu uso são conhecidos dos versados na técnica.

Muitos processos para a aglomeração de partículas, especialmente partículas com base de metal, são conhecidos na técnica. Exemplos de tais processos são peletização, briquetagem, sinterização, etc. O sistema aglutinante usado de acordo com a invenção é particularmente adequado para peletização. Na indústria de mineração é prática comum aglomerar-se ou peletizar-se concentrado de minério mineral beneficiado finamente moído para facilitar o processamento e manuseio/transporte do minério. Após o minério mineral ter sido extraído, ele é freqüentemente processado por esmerilhamento úmido para liberar e separar os grupos de minerais não desejados do material desejado, por exemplo, ferro no caso do minério de ferro. O minério processado e esmerilhado com umidade é peneirado para remover-se partículas grandes, que podem ser recicladas para moagem posterior. Os finos peneirados são então filtrados a vácuo para reduzir-se o teor de umidade para uma faixa aceitável para peletização. O minério mineral filtrado é conhecido na técnica como "concentrado". Um segundo processo en-

volve "moagem a seco" e o beneficiamento do minério mineral, em cujo caso a umidade necessária para peletização é adicionada posteriormente.

Após o beneficiamento, um agente aglutinante é adicionado ao concentrado de minério mineral umedecido e o composto aglutinante/minério mineral é transportado para um tambor de formação de péletes ou outros meios de peletização do minério. O agente aglutinante serve para manter junto ou aglutinar o minério mineral, de forma que os aglomerados individuais possam ser transportados sem perder sua integridade no caminho para um posterior processamento e endurecimento.

Após a operação do tambor de formação de péletes, os péletes são formados, mas ainda estão úmidos. Esses péletes úmidos são comumente referidos como "péletes brutos" ou "bolas brutas". Esses péletes brutos são então transportadas para um forno e aquecidas em estágios até uma temperatura final de cerca de 1300-1350°C. No processo de peletização, os péletes brutos úmidos são carregados no forno para posterior processamento. A umidade nos péletes é removida pelo endurecimento à temperaturas normalmente entre 400-600°C. Após a secagem no forno, os péletes são transportados para a zona de preaquecimento. Este é um estágio de aquecimento adicional para também aumentar a dureza dos péletes antes deles serem transportados para o forno e/ou para o estágio final de cozimento. O aquecimento geralmente ocorre a 900-1200°C para aglutinar os péletes juntos (por exemplo, para oxidar magnetita ou cristalizar hematita). Da zona de preaquecimento, os péletes são deixados cair por 3,05 – 4,57 m (10-15 pés) da rede até o forno. É aí que a resistência do preaquecimento é necessária para evitar que os péletes se lasquem ou se quebrem em partículas de poeira. Finalmente os péletes preaquecidos são cozidos a uma temperatura entre 1.300 e 1.350°C.

A capacidade dos péletes de resistirem à quebra durante todo o processamento pode ser aproximada pela execução de testes padrão que medem que resistência os péletes necessitarão a cada estágio do processamento (por exemplo, resistência à compressão úmida, resistência à compressão seca, resistência a preaquecimento, e resistência compressiva a

frio).

A presente invenção é ilustrada nos exemplos a seguir.

Exemplos

5 Nos exemplos a seguir, foram preparados péletes brutos de minério de ferro compreendendo vários compostos nas quantidades indicadas na Tabela 1. Os péletes brutos foram preparados pela aglomeração de concentrado de minério de ferro na presença de um aglutinante e de um aditivo aglutinante. As quantidades de aglutinante e/ou de silicato de sódio (em percentual em peso) mostradas na Tabela 1 são baseadas no peso total do
10 concentrado de minério de ferro. O concentrado de minério de ferro empregado nos Exemplos da Tabela 1 são minérios de hematita brasileira. O aglutinante é Peridur 330 (da Akzo Nobel), que compreende carboximetil celulose de sódio e carbonato de sódio, e o silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ é 1:3,3) usado nas experiências é fornecido pela PQ Corporation.

15 Os processos de produção de aglomerados são geralmente conhecidos da pessoa versada na técnica. O processo é descrito em detalhes na US 6.071.325, que descreve um processo de produção de aglomerados de 2.500 gramas em um pneu de aeroplano giratório (aproximadamente 40 cm de diâmetro).

20 Primeiramente o aglutinante foi misturado no concentrado seco e homogeneizado. Então o silicato de metal alcalino foi misturado com a quantidade necessária de água (teor de umidade entre 8 e 9% em peso) e subsequentemente misturado completamente com o concentrado e o aglutinante (usando-se um Misturador Mullen modelo nº 1 Cincinnati Muller, produzido
25 pela National Engineering Co. ou similar). Os péletes "sementes" foram formados colocando-se uma pequena porção do concentrado no pneu giratório e adicionando-se água pulverizada para iniciar-se o crescimento dos péletes. Péletes sementes com um tamanho entre 3,5 e 4 mm foram retidos e mantidos separados para a formação de péletes com o tamanho desejado de 11,2
30 e 12,5 mm. Péletes brutos acabados foram produzidos colocando-se 165 gramas de péletes sementes descritos acima no pneu giratório e adicionando-se uma porção da mistura de concentrado remanescente por um período

de crescimento acima de 3 minutos. A água pulverizada foi adicionada se necessário.

Tabela 1

Exemplo comparativo	Peridur™ (% em peso)	Silicato de sódio
1	0,03	-
2	0,03	0,20
Exemplo		
1	0,03	0,03
2	0,03	0,05
3	0,03	0,06
4	0,03	0,08

- 5 O teor de umidade, número de quedas e as resistências às compressões úmida e seca dos péletes brutos obtidos foram medidos.

Número de Quedas Úmidas

- 10 O número de quedas úmidas foi determinado deixando-se cair repetidamente um pélete bruto tendo um tamanho entre 11,2 e 12,5 mm de uma altura de 46 cm sobre uma chapa de aço colocada horizontalmente até uma rachadura visível se formar na superfície do pélete. O número de vezes que o pélete foi deixado cair até o ponto de fratura/ruptura foi determinado. O número médio de vezes medido em mais de 20 péletes brutos é referido como o "Número de Quedas Úmidas".

15 Resistência Compressiva Úmida

- 20 20 péletes brutos úmidos tendo um tamanho entre 11,2 e 12,5 mm foram armazenadas em um recipiente impermeável. Um por um dos péletes foram retirados e colocados em um dispositivo padrão de medição no qual um êmbolo de uma régua foi baixado sobre o pélete bruto a uma velocidade de 25 mm por minuto. A força máxima aplicada na qual o pélete se rachou foi determinada. A força média medida sobre as 20 péletes brutos é referida como a resistência compressiva úmida.

Deformação

- 25 Um mínimo de 20 péletes brutos úmidos tendo um tamanho entre 11,2 e 12,5 mm foram armazenados em um recipiente impermeável. Um

por um os péletes foram removidos e colocados em um dispositivo padrão de medição no qual um êmbolo de uma régua foi baixado sobre o pélete bruto a uma taxa de carga de 25 mm por minuto. A máquina (Model Lloyd Texture Analyser TA-Plus, controlada por PC com o software Nexygen versão 4.5) é equipada com uma célula de carga de 50 N e tem um diâmetro de prova de 10 mm. A deformação/deflexão do pélete bruto é registrada enquanto se aumenta a força. A deformação é definida como a mudança no diâmetro do pélete bruto a uma força de 1 N, desde que o pélete não seja fraturado nesse ponto.

10 Resistência Compressiva Seca

20 péletes brutos tendo um tamanho entre 11,2 e 12,5 mm foram secos em um forno a 105°C por um mínimo de duas horas. Após a secagem, os péletes secos foram colocados um a um em um dispositivo de medição padrão no qual um êmbolo de uma régua foi baixado sobre o pélete bruto a uma velocidade de 25 mm por 10 segundos. A força máxima aplicada na qual o pélete rachou foi determinada. A força média medida sobre os 20 péletes brutos é referida como a Resistência Compressiva Seca.

Os valores obtidos para os parâmetros acima estão tabulados na Tabela abaixo.

20

Tabela 2

Exemplo Comparativo	teor de umidade (%)	Número de quedas úmidas	Deformação	Aparência do pélete bruto	Resistência compressiva seca
1	8,6	2,7	0,22	Áspero, não pegajoso	1,0
2	8,6	8,3	0,28	Liso, pegajoso	2,0
Exemplo					
1	8,2	3,1	0,20	Áspero, não pegajoso	1,2
2	8,3	4,4	0,24	Liso, pegajoso	1,9
3	8,3	5,6	0,23	Liso, pegajoso	2,9
4	8,1	4,9	0,24	Liso, pegajoso	3,3

Da tabela acima pode-se deduzir que os péletes dos Exemplos 1-4, que estão de acordo com a invenção, mostram uma resistência com-

pressiva seca aumentada se comparado com os péletes obtidos usando-se um sistema aglutinante compreendendo apenas o aglutinante Peridur (Exemplo Comparativo 1). Ao mesmo tempo, os péletes dos Exemplos 1-4 mostram uma melhora no número de quedas úmidas e apenas um leve aumento na deformação, enquanto que os péletes do Exemplo Comparativo 2 revelam uma deformação e número de quedas úmidas significativamente maiores. Conseqüentemente, os péletes do Exemplo Comparativo 2 serão deformados no processo de produção de aço até uma extensão maior que os péletes da invenção, tornando o processo para preparação de péletes cozidos menos eficiente se comparado com os processos que usam os péletes da invenção. É também notado que a aparência dos péletes brutos do Exemplo Comparativo 1 é áspera. Os péletes dos Exemplos 2-4 gerarão uma quantidade menor de finos ou sobras, por exemplo durante o transporte desses péletes, se comparado aos péletes do Exemplo Comparativo 1. Embora os péletes brutos do Exemplo Comparativo 2 sejam lisos, eles são pegajosos, provocando o agrupamento indesejável dos péletes durante o processamento.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produção de aglomerados de minério de ferro, que compreende aglomerar partículas finas de minério de ferro na presença de um sistema aglutinante em que o sistema aglutinante compreende um
5 aglutinante selecionado do grupo de aglutinantes inorgânicos, polímeros naturais hidrossolúveis e polímeros naturais modificados e um silicato de metal alcalino, caracterizado pelo fato de que o silicato de metal alcalino está presente em uma quantidade de entre 0,0001 e 0,07 por cento em peso, com base no peso total do aglomerado de minério de ferro seco, em que o siste-
10 ma aglutinante é livre de polímeros sintéticos.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o aglutinante é carboximetil celulose.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a quantidade de silicato de metal alcalino está entre 0,04 e
15 0,07 por cento em peso, com base no peso total de aglomerado de minério de ferro seco.
4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o silicato de metal alcalino é silicato de sódio.

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE AGLOMERADOS DE MINÉRIO DE FERRO COM USO DE SILICATO DE SÓDIO CONTENDO AGLUTINANTE"**.

5 A presente invenção refere-se a um processo para produção de aglomerados de minério de ferro compreendendo aglomerar-se partículas finas de minério de ferro na presença de um sistema aglutinante onde o sistema aglutinante compreende um aglutinante e um silicato de metal alcalino e onde o silicato de metal alcalino está presente em uma quantidade de entre 0,0001 e 0,08 por cento em peso, com base no peso total do aglomerado de minério de ferro seco, onde o sistema aglutinante é livre de polímeros sintéticos, e preferivelmente compreende carboximetil celulose como aglutinante.

10