

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 977 181**

51 Int. Cl.:

C22B 1/243 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2019 PCT/BR2019/050485**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2021 WO21087582**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2019 E 19951235 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2024 EP 3889278**

54 Título: **Proceso para producir un aglomerado de finos de mineral de hierro y el producto aglomerado**

30 Prioridad:
05.11.2019 BR 102019023195

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.08.2024

73 Titular/es:
**VALE S.A. (100.0%)
Praia de Botafogo, nº 186 salas 1101, 1601, 1701,
1801 Botafogo
22250-145 Rio de Janeiro - RJ, BR**

72 Inventor/es:
**DUTRA, FLÁVIO, DE CASTRO;
DE RESENDE, VALDIRENE, GONZAGA y
PARREIRA, FABRÍCIO, VILELA**

74 Agente/Representante:
SUGRAÑES, S.L.P.

ES 2 977 181 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

Proceso para producir un aglomerado de finos de mineral de hierro y el producto aglomerado

5 CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención pertenece al campo de las tecnologías minero-metalúrgicas y se refiere a un proceso para la producción de aglomerado de finos de mineral de hierro, resistente a la manipulación, al transporte y al contacto con el agua. El proceso no requiere aporte de energía para el tratamiento térmico y permite obtener un producto aglomerado con altas prestaciones físicas y metalúrgicas para la sustitución de la carga metálica, incluyendo el sinterizado, en hornos de reducción, sin la emisión de gases nocivos tales como CO₂, dioxinas, furanos y SOx.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 [0002] El desarrollo de la tecnología de aglomeración surgió de la necesidad de recuperar partículas finas, lo que proporcionó el uso comercial de estas partículas, así como minimizó el impacto ambiental causado por la producción de material fino o particulado.

20 [0003] Las aplicaciones más habituales de los procesos de aglomeración son para la utilización de:

- minerales de grano fino o concentrados, sin perjudicar la permeabilidad de la carga y las condiciones de reacción gas-sólido en hornos metalúrgicos;
- desechos o subproductos finos de otros procesos minero-metalúrgicos, para su reutilización o reciclaje, de forma adecuada; y
- 25 • desechos metálicos (cobre, hierro, titanio) y otros materiales (papel, algodón, madera) para el transporte o reciclaje.

[0004] Las operaciones de aglomeración de mineral de hierro están diseñadas para dar a las cargas que van a alimentar los hornos de reducción una forma adecuada y una buena resistencia mecánica al recorrido descendente de esa carga en el alto horno, con percolación de gases a través de la carga. Los procesos de aglomeración más comunes para los minerales de hierro utilizados como carga en los hornos de reducción siderúrgicos son: sinterización, granulación y briquetado.

35 [0005] La sinterización del mineral de hierro convierte los finos del mineral, normalmente con distribuciones de tamaño de partículas entre 0,15 mm y 6,3 mm, denominada alimentación de sinterizado, en aglomerados más grandes, denominados sinterizados. Su intervalo granulométrico se sitúa entre 5 mm y 25 mm de tamaño de partícula, presentando características físicas, metalúrgicas y de permeabilidad satisfactorias para el funcionamiento eficiente del alto horno. La sinterización es un proceso basado en la fusión incipiente de los componentes de una mezcla formada por un componente principal y adiciones de fundentes, promoviendo la unión rígida de las partículas, con la solidificación de la fase líquida. La sinterización del mineral de hierro se lleva a cabo en tres etapas: preparación de las materias primas, ignición y combustión a niveles de 1300 °C, además de enfriamiento.

[0006] El proceso de sinterización suele ser un proceso a gran escala que requiere una inversión considerable en CAPEX.

45 [0007] Dado que el sinterizado tiene una tasa de degradación por manipulación relativamente alta, no es adecuado para el transporte a largas distancias, especialmente en barcos. Esta es una de las razones por las que la sinterización se instala cerca de los altos hornos de los clientes.

50 [0008] La granulación es el proceso de aglomeración más reciente y fue el resultado de la necesidad de utilizar concentrados finos de magnetita provenientes de determinados minerales de hierro. Los gránulos de mineral de hierro se producen por aglomeración de partículas de tamaño inferior a 45 µm, formando gránulos de 8 a 16 mm, en disco o tambor giratorio. El material a aglomerar debe tener una superficie específica elevada (2000 cm²/g), además de una humedad constante. Estos gránulos suelen endurecerse mediante tratamiento térmico y utilizarse como alimentación en altos hornos o en reducción directa. Este proceso de endurecimiento tiene un elevado costo de capital, además de ser intensivo en gasto de energía.

60 [0009] El briquetado consiste en la aglomeración de partículas finas mediante compresión, ayudada por aglutinantes, permitiendo la obtención de un producto compactado con forma, tamaño y parámetros mecánicos adecuados. La mezcla entre partículas finas y aglomerado se prensa para obtener aglomerados denominados briquetas, que deben tener la resistencia adecuada para el apilamiento, el tratamiento posterior (curado, secado o quemado), el transporte, la manipulación y el uso en reactores metalúrgicos. La reducción del volumen del material, además de los beneficios tecnológicos, permite transportar y almacenar materiales finos de forma más económica.

65 [0010] La preocupación por los asuntos medioambientales, que se tradujo en leyes más estrictas, además de la necesidad de hacer que los desechos y las partículas finas generados en el procesamiento de minerales sean económicamente más rentables, hizo del briquetado una alternativa importante para aglomerar materiales finos

dándoles valor económico.

5 **[0011]** El briquetado se lleva a cabo con aglutinantes cuando el material a aglomerar no tiene resistencia a la compresión y al impacto, después de haber sido compactado. Las presiones aplicadas suelen ser bajas para evitar una mayor fragmentación de las partículas. Cuando las briquetas se realizan sin aglutinantes, sin embargo, el éxito del proceso depende de la trituración o de la deformación plástica de las partículas para acercarlas lo más posible. Las fuerzas, en estos casos, responsables de la cohesión de las partículas tras la compactación solo deben garantizar que la distancia entre los cristales sea la menor posible. Es habitual utilizar lubricantes, tales como agua, grafito y otros materiales para reducir la fricción en la operación.

10 **[0012]** Cuando la sustancia aglutinante está en forma líquida, no es necesario añadir agua al proceso de briquetado. A continuación, la mezcla de partículas finas y el aglutinante se prensa en frío o en caliente, obteniendo así las briquetas. El uso de aglutinantes en el proceso de briquetado implica la necesidad de un proceso de curado de las briquetas. El curado de las briquetas consiste en reacciones que se producen entre las partículas y el aglutinante, que conferirán al aglomerado la resistencia mecánica deseada. Esta etapa se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, en invernaderos y secaderos (400 °C), o en hornos (por encima de 1000 °C).

15 **[0013]** Los aglomerados curados en frío, es decir, los que se curan a temperatura ambiente, tienen un costo menor en comparación con los procesos de curado convencionales, en los que los aglomerados requieren un aporte térmico para tener una ganancia de resistencia.

20 **[0014]** La técnica anterior presenta varias tecnologías de aglomeración de minerales en frío. Estas tecnologías se basan principalmente en la aglomeración de partículas finas de mineral utilizando aglutinantes como cemento, mortero, aglutinantes orgánicos y residuos carbonosos.

25 **[0015]** La resistencia física de los productos de mineral aglomerado es uno de los principales requisitos de calidad para la aplicación en reactores metalúrgicos y tiene un impacto directo en la productividad y los costos del proceso. La tecnología de nanomateriales ofrece posibilidades para la aglomeración de finos de mineral. Los nanomateriales funcionan como una red compuesta que confiere a los productos aglomerados, entre otras características, alta resistencia mecánica.

30 **[0016]** La patente estadounidense US 8.999.032, en nombre de Vale S.A., por ejemplo, describe la aplicación de nanotubos de carbono en aglomerados de mineral de hierro, níquel y manganeso para aumentar su resistencia mecánica. La invención también se refiere a un proceso para preparar aglomerados de minerales que comprende la dispersión de nanotubos de carbono en una matriz para formar una mezcla, su granulación, briquetado o extrusión, y el secado del aglomerado entre 150 y 200 °C.

35 **[0017]** La invención presentada por la presente solicitud de patente difiere de lo divulgado en el documento anterior, en la medida en que no requiere la etapa de secado y debido a las materias primas utilizadas en la producción del aglomerado. El documento anterior no utiliza catalizadores ni fundentes.

40 **[0018]** La técnica anterior también incluye otras publicaciones relacionadas con el proceso para la producción de aglomerados de finos de mineral, como se ejemplifica a continuación.

45 **[0019]** La primera patente relacionada con el briquetado fue concedida a William Easby, en 1848, para finos de carbón en los Estados Unidos. El proceso desarrollado permitía la formación de aglomerados sólidos de diferentes tamaños y formas, a partir de fracciones finas de cualquier tipo de carbón debido a la presión ejercida sobre este material. Las etapas del proceso consistían inicialmente en el secado del carbón, seguido de su trituración y tamizado. Posteriormente, los finos se mezclan con 6 % de asfalto fundido y la mezcla se briquetea en máquinas de rodillos para producir aglomerados sólidos.

50 **[0020]** La patente US 9.175.364, también en nombre de Vale S.A., divulga un método para producir aglomerados a partir de la mezcla de finos de mineral, con una granulometría inferior a 0,150 mm, con silicato de sodio, almidón de yuca y microsílíce. Se añade agua al proceso de aglomeración, que puede tener lugar en un disco, un tambor de granulación o un horno de lecho fluidizado. Los aglomerados se someten al proceso de secado a una temperatura de 100 a 150 °C.

55 **[0021]** La presente invención difiere de lo divulgado en el documento anterior, en la medida en que no requiere la etapa de secado y debido a las materias primas utilizadas en la producción del aglomerado. El documento anterior tiene una restricción de utilizar únicamente finos de mineral con una granulometría inferior a 0,150 mm y de no utilizar catalizadores y fundentes.

60 **[0022]** La solicitud de patente BR 10 2019 009592 0, en nombre de Vale S.A. y de la Universidade Federal de Ouro Preto, se refiere a la reutilización de relaves mineros de hierro para la producción de briquetas mediante compactación utilizando mezclas de estos relaves con finos de mineral de hierro y silicato de sodio líquido, como aglutinante. Las briquetas se someten a curado a una temperatura de 250 a 550 °C durante un período de 20 a 40 minutos.

[0023] La presente invención difiere de lo divulgado en el documento anterior, en la medida en que no requiere la etapa de secado y debido a las materias primas utilizadas en la producción del aglomerado.

5 **[0024]** La patente US 6.921.427, presentada en 2002 en nombre del Council of Scientific & Industrial Research, se refiere a un proceso de briquetado en frío y granulación de finos de mineral ferrosos o no ferrosos, utilizando un aglutinante mineral que contiene hierro, para aplicaciones metalúrgicas.

10 **[0025]** El proceso consiste en las etapas de mezclar aproximadamente 80 a 95 % del material fino con 3 a 10 % de un aglutinante mineral que contiene hierro y, opcionalmente, se puede agregar de 2 a 6 % de agua y de 0,05 a 0,20 % de un agente activador de superficie (trietanolamina) para formar una mezcla seca homogeneizada. Posteriormente, la mezcla se aglomera para formar una masa compactada que luego se somete a una etapa de curado durante 3 a 20 días mediante exposición al aire atmosférico durante 10 a 14 horas. Durante el curado, los aglomerados producidos expuestos al aire atmosférico se rocían con agua cada 12 horas para desarrollar resistencia al frío.

15 **[0026]** En esa patente, se describe que el agente aglutinante tiene un papel importante en el desarrollo de la resistencia al frío mediante hidratación en el producto aglomerado. La composición química del aglutinante es 25-45 % en peso de FeO, 40-60 % de CaO+MgO y 12-18 % de SiO₂+Al₂O₃.

20 **[0027]** Las pruebas se realizaron produciendo aglomerados en forma de briquetas, bloques y gránulos, mediante el uso de diferentes combinaciones de óxidos de hierro, metales y otros finos minerales como polvos y lodos de altos hornos, de hornos inflados con oxígeno (BOF), cascarilla de laminación, finos y lodos contaminados con petróleo y carbón, cal, caliza, dolomita, dunita, cuarcita, coque y materiales carbonosos utilizando aglutinante mineral hidráulico que contiene hierro.

25 **[0028]** El proceso presentado en el documento US 6.921.427 difiere de la presente invención en cuanto a los aglutinantes y otros insumos utilizados. Si bien el documento presentado informa el uso de un aglutinante mineral que contiene hierro y trietanolamina, que es un compuesto orgánico, la presente solicitud de patente propone el uso de silicato de sodio como agente aglutinante. Es más, el documento US 6.921.427 utiliza materiales carbonosos y tiene una etapa de curado significativamente diferente.

30 **[0029]** Mohanty, M.K. et al (2016), en su publicación titulada "A novel technique for making cold briquettes for charging in blast furnace", describe la producción de aglomerados extruidos en la que se presenta el concepto de aglomeración en frío. Los finos de mineral de hierro y los materiales carbonosos (como los finos de coque y los polvos de alto horno) se mezclan con cemento Portland, que se utiliza como aglutinante, y también con un mineral arcilloso, que actúa como modificador reológico. La mezcla se somete a un proceso de extrusión rígida a alta presión (100 kg/cm²) y al vacío (0,5×10⁻³ Bar) y no requiere tratamiento térmico de los aglomerados extruidos resultantes. Se presentan las características de los aglomerados producidos y las evaluaciones de su comportamiento metalúrgico (reducibilidad), comparándolos con el mineral de hierro. Los documentos de patente US 2013/243973 A1, US 2007/119563 A1 así como la publicación "Use of Carbon-based Nanomaterials on the Cold Agglomeration of Iron Ore Fines" de DUTRA FLAVIO DE CASTRO ET AL. divulgan aglomerados de finos de mineral de hierro adecuados para sustituir la carga metálica en hornos de reducción.

35 **[0030]** La presente invención difiere de lo divulgado en el documento anterior debido a las materias primas utilizadas en la producción del aglomerado. La presente invención no utiliza materiales carbonosos y no aplica cemento Portland como aglutinante.

40 **[0031]** La presente invención está relacionada con un proceso para la producción de aglomerados de finos de mineral de hierro de alto rendimiento físico y metalúrgico para la sustitución de carga metálica, incluyendo el sinterizado, en hornos de reducción. Los aglomerados se producen a partir de la mezcla de finos de mineral de hierro (alimentación de sinterizado, alimentación de gránulos y relaves ultrafinos), con una distribución del tamaño de partículas inferior a 10 mm, con un aglutinante (silicato de sodio) y aditivos tales como nanomateriales, catalizadores, fundentes y plastificantes. El proceso de aglomeración puede ocurrir mediante granulación en disco o en un tambor, por briquetado o por extrusión. Los aglomerados se someten a curado a temperatura ambiente durante 2 días en un lugar cubierto hasta alcanzar suficiente resistencia al agua para ser expuestos a la intemperie y al transporte. El curado completo se produce en un máximo de 10 días.

45 **[0032]** La presente invención presenta ventajas en comparación con los procesos de aglomeración de minerales de hierro conocidos en la técnica anterior, tales como: (i) curado a temperatura ambiente - no requiere aporte de energía para el tratamiento térmico y no hay emisiones de gases nocivos tales como CO₂, dioxinas, furanos y SO_x, (ii) posibilidad de utilización de relaves mineros de hierro, (iii) no utilización de carbón u otro material carbonoso, (iv) obtención de aglomerado con altas prestaciones físicas, resistente a la manipulación y al transporte a largas distancias, además de ser resistente al agua en menor tiempo, optimizando la logística del flujo de producción.

65 **OBJETIVOS DE LA INVENCION**

[0033] La presente invención tiene como objetivo principal proporcionar un nuevo proceso para la producción de aglomerados de finos de mineral de hierro destinados a la sustitución de carga metálica en hornos de reducción (granos, gránulos, sinterizado) con excelentes prestaciones físicas y metalúrgicas.

5 **[0034]** Otro objetivo de la presente invención consiste en la obtención de un producto aglomerado con alta resistencia física a la manipulación y al transporte a largas distancias, además de ser resistente al agua en menor tiempo, lo que optimiza la logística del flujo de producción.

10 **[0035]** Otro objetivo de la presente invención es reducir el impacto ambiental generado, ya que en la constitución del aglomerado no se utilizan combustibles fósiles. Además, el curado realizado a temperatura ambiente prescinde de aporte de energía y deja el proceso de producción libre de emisiones atmosféricas (partículas, SO_x, dioxinas, furanos, CO₂) y otros compuestos volátiles.

SUMARIO DE LA INVENCION

15 **[0036]** La presente invención, en sus realizaciones preferidas, se divulga en las reivindicaciones adjuntas 1-15.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

20 **[0037]** La presente invención se describe en detalle basándose en las figuras respectivas:

La Figura 1 ilustra un diagrama de bloques simplificado del proceso para la producción de aglomerados a partir de finos de mineral de hierro.

25 La Figura 2 ilustra un gráfico que muestra la reducción del tiempo de curado a temperatura ambiente en función del uso de catalizador.

La Figura 3 muestra la distribución granulométrica de la muestra de alimentación de sinterizado utilizada en la prueba piloto.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

30 **[0038]** Aunque la presente invención puede ser susceptible de diferentes realizaciones, las realizaciones preferidas se muestran en las figuras y en el siguiente análisis detallado, en el entendido de que la presente descripción debe considerarse como una ejemplificación de los principios de la invención y estos no pretenden limitar la presente invención a lo que aquí se ilustra y describe.

35 **[0039]** El objeto de la presente invención se detallará a continuación a modo de ejemplo y no es limitativo, ya que los materiales y métodos aquí divulgados pueden comprender diferentes detalles y procedimientos sin escapar del alcance de la invención. Salvo que se especifique lo contrario, todas las partes y porcentajes que se muestran a continuación son porcentajes en peso.

40 **[0040]** El enfoque principal de la presente invención está relacionado con un proceso para la producción de aglomerados de finos de mineral de hierro que comprende las siguientes etapas:

- 45 a) mezclar un nanomaterial y un catalizador con silicato de sodio para preparar la mezcla de aglutinante;
b) mezclar 1-5 % de la mezcla de aglutinante de la etapa a) con 70-100 % de finos de mineral de hierro, 0-30 % de finos de fundentes y 0-5 % de plastificante en mezclador intensivo;
c) ajustar la humedad de tal manera que se obtenga una cantidad de 0-30 % en peso de agua en la mezcla;
d) realizar la aglomeración mediante granulación, briquetado o extrusión;
50 e) mantener los aglomerados a temperatura ambiente durante 2-10 días para su curado;

en donde se utilizan las siguientes dosificaciones:

- 55 de 0,05 a 2 % en peso de nanomaterial con respecto al silicato de sodio;
de 0,05 a 5 % en peso de catalizador con respecto al silicato de sodio.

[0041] El proceso para la producción de aglomerado, representado por el diagrama de bloques de la Figura 1, comienza preferentemente con la mezcla y la dispersión de los aditivos en silicato de sodio, que es el agente aglutinante aplicado en el proceso.

60 **[0042]** El silicato de sodio utilizado en el proceso tiene preferentemente la relación molar SiO₂/Na₂O de desde 1,8 a 4,5, hasta 36 a 48 % de sólidos, y la siguiente composición: 5-14,6 % de Na₂O; 22-33,2 % de SiO₂; 54,0-73,0 % de H₂O.

65 **[0043]** Como aditivo para el silicato de sodio, se añade nanomaterial con agitación mecánica, a una dosificación de 0,05 a 2 % en peso con respecto a la cantidad de silicato de sodio utilizado en la mezcla. El nanomaterial se selecciona entre el grupo que consiste en: nanotubo de carbono, grafito exfoliado, microsilicato funcionalizado, nanosilice tubular,

halloysita tubular, nanofibra de carbono y grafeno.

5 **[0044]** Como catalizador para acelerar el proceso de curado a temperatura ambiente, puede utilizarse pirofosfato de sodio, hidróxido de magnesio, carbonato de propileno, carbonato de glicerina, hidróxido de calcio, óxido de calcio, triacetato de glicerol, cloruro de aluminio, hidróxido de aluminio, triacetina, diacetina y aluminio metálico. Con agitación mecánica, se añade de 0,05 a 5 % en peso de catalizador con respecto a la cantidad de silicato de sodio utilizado en la mezcla.

10 **[0045]** La segunda etapa del proceso para la producción de aglomerado consiste en añadir 1 a 5 % de la mezcla aglomerante (formada por silicato de sodio, nanomaterial y catalizador), de 70 a 100 % en peso de finos de mineral de hierro, de 0 a 30 % en peso de fundentes y de 0 a 5 % en peso de plastificante. La mezcla se debe realizar preferentemente en un mezclador intensivo durante 10-180 segundos.

15 **[0046]** Los finos de mineral de hierro a utilizar en el proceso deben tener una distribución del tamaño de partículas inferior a 10 mm, un d_{90} entre 1 y 8 mm, y una humedad máxima de 25 %. Se puede utilizar la alimentación de sinterizado, la alimentación de gránulos, y el relave de mineral de hierro ultrafino, que, en la técnica anterior, se elimina en presas de relaves. La composición química preferida de los finos de mineral consiste en 30 a 68 % de Fe_{Total} , de 0,5 a 15 % de SiO_2 , de 0,1 a 5,0 % de Al_2O_3 , de 0,001 a 0,1 % de P, de 0,1 a 2 % de Mn y de 0,1 a 8 % de PPC (pérdida por ignición).

20 **[0047]** Los fundentes utilizados en el proceso para la producción de aglomerados se seleccionan del grupo que consiste en hidróxido de calcio, caliza calcítica, piedra caliza dolomítica, magnesita calcinada, serpentinita, talco, dunita y olivino.

25 **[0048]** El agente plastificante utilizado en el proceso de producción de aglomerado se selecciona del grupo que consiste en bentonita, almidón de maíz, almidón de yuca, glicerina y CMC (carboximetilcelulosa).

30 **[0049]** La tercera etapa del proceso para la producción de aglomerado es ajustar la humedad agregando agua de tal manera que la mezcla tenga una humedad óptima (0 a 30 %) para el posterior proceso de aglomeración.

[0050] La cuarta etapa del proceso para la producción de aglomerado consiste en realizar la aglomeración mediante granulación, briquetado o extrusión.

35 **[0051]** Si se elige el método de aglomeración mediante briquetado, la mezcla debe contener preferentemente una humedad en el intervalo de 2-10 %. El briquetado se puede realizar mediante prensa con rodillos que contienen cavidades apropiadas para obtener briquetas con dimensiones de 20-40 mm × 10-30 mm × 5-20 mm, y con el ajuste de presión necesario para obtener briquetas con densidad aparente entre 2,5 y 3,5 g/cm³. El control de la densidad aparente es necesario para obtener briquetas con una porosidad adecuada.

40 **[0052]** Si se elige el método de aglomeración por granulación, la mezcla debe contener preferentemente una humedad en el intervalo de 8-11 %. El proceso de granulación se puede realizar en un disco o tambor rotatorios, formando gránulos esféricos de 10-30 mm de diámetro.

45 **[0053]** Si se elige el método de aglomeración por extrusión, la mezcla debe contener preferentemente una humedad en el intervalo de 10-30 %. El proceso de extrusión se puede realizar en extrusoras que, preferentemente, permiten la formación de aglomerados cilíndricos de 5-30 mm de diámetro y 5-30 mm de altura.

[0054] La quinta etapa del proceso para la producción de aglomerado consiste en el curado a temperatura ambiente.

50 **[0055]** El uso de catalizadores para promover el endurecimiento del silicato de sodio es eficaz para reducir el tiempo de curado de 15 días a 2 días, permitiendo así el transporte y la manipulación del producto en condiciones de lluvia (mal tiempo). El catalizador promueve la formación de compuestos insolubles y la polimerización del silicato de sodio, haciendo que el producto sea más resistente al agua en un tiempo de curado más corto, como se muestra en la Figura 2.

55 **[0056]** El curado completo a temperatura ambiente, que se produce entre 2 a 10 días, permite que la humedad final de los aglomerados sea inferior a 3 %.

60 **[0057]** Opcionalmente, si es necesario que los aglomerados obtengan resistencia en el menor tiempo posible, se puede optar por realizar el secado en horno horizontal durante 10 a 30 minutos a una temperatura de 100 a 550 °C. Sin embargo, esta opción no se recomienda porque no se considera una alternativa ambientalmente sostenible.

65 **[0058]** El aglomerado de mineral de hierro obtenido mediante la presente invención se presenta como una alternativa para sustituir la carga metálica en los hornos de reducción ya que presenta una calidad química, física y metalúrgica adecuada, tal como se presenta en la Tabla 1, Tabla 2 y Tabla 3 a continuación.

Tabla 1 - Calidad química de los aglomerados obtenidos mediante el proceso de la presente invención

Briquetas
Fe _T (30-68 %); SiO ₂ (0,5-15 %); Al ₂ O ₃ (0,1-5 %); P (de 0,001 a 0,1 %); Mn (0,1-2 %); CaO (0-15 %), MgO (0-5 %); PPC (de 0,1 a 8 %)
Gránulos
Fe _T (30-68 %); SiO ₂ (0,5-15 %); Al ₂ O ₃ (0,1-5 %); P (de 0,001 a 0,1 %); Mn (0,1-2 %); CaO (0-15 %), MgO (0-5 %); PPC (de 0,1 a 8 %)
Extruido
Fe _T (30-68 %); SiO ₂ (0,5-15 %); Al ₂ O ₃ (0,1-5 %); P (de 0,001 a 0,1 %); Mn (0,1-2 %); CaO (0-15 %), MgO (0-5 %); PPC (de 0,1 a 8 %). i

Tabla 2 - Calidad metalúrgica de los aglomerados obtenidos mediante el proceso de la presente invención

Briquetas
Reducibilidad (ISO 7215): > 60 % RDI (ISO 4696-2): %-2,8 mm: < 25 % Hinchamiento (ISO 4698): < 25 %
Gránulos
Reducibilidad (ISO 7215): > 60 % RDI (ISO 4696-2): %-2,8 mm: < 25 % Hinchamiento (ISO 4698): < 25 %
Extruido
Reducibilidad (ISO 7215): > 60 % RDI (ISO 4696-2): %-2,8 mm: < 25 % Hinchamiento (ISO 4698): < 25 %

5

Tabla 3 - Calidad física de los aglomerados obtenidos mediante el proceso de la presente invención

Briquetas
Prueba de estrellamiento (JIS M8711): % + 10 mm: > 90 % Prueba de índice de tambor (ISO 3271): % + 6,3 mm: > 85 % Abrasión (ISO 3271): %-0,5 mm: < 10 % Decrepitación (ISO 8371): %-6,3 mm: < 5 % Prueba de estrellamiento (JIS M8711) *Meteorización: %+10 mm: > 80 % Resistencia a la compresión en seco: daN/briqueta > 200
Gránulos
Prueba de estrellamiento (JIS M8711): % + 10 mm: > 90 % Prueba de índice de tambor (ISO 3271): % + 6,3 mm: > 85 % Abrasión (ISO 3271): %-0,5 mm: < 15 % Decrepitación (ISO 8371): %-6,3 mm: < 5 % Prueba de estrellamiento (JIS M8711) *Meteorización: %+10 mm: > 80 % Resistencia a la compresión en seco: daN/briqueta > 150
Extruido
Prueba de estrellamiento (JIS M8711): % + 10 mm: > 90 % Prueba de índice de tambor (ISO 3271): % + 6,3 mm: > 85 % Abrasión (ISO 3271): %-0,5 mm: < 15 % Decrepitación (ISO 8371): %-6,3 mm: < 5 % Prueba de estrellamiento (JIS M8711) *Meteorización: %+10 mm: > 80 % *meteorización: inmersión en agua durante 1 hora.

Ejemplo

10 [0059] Para evaluar la calidad, características y rendimiento de los aglomerados producidos mediante el proceso descrito por la presente invención, se realizaron pruebas a escala piloto para la producción de briquetas, utilizando la alimentación de sinterizado como finos de mineral de hierro.

15 [0060] La alimentación de sinterizado utilizada tenía una humedad inferior a 8 % y un d₉₀ entre 2 y 8 mm. La curva de distribución del tamaño de partículas se muestra en la Figura 3, en donde se encontró que la muestra utilizada estaba en el intervalo granulométrico evidenciado por el área sombreada. Las pruebas se llevaron a cabo en lotes de 100 kg de alimentación de sinterizado cada uno.

20 [0061] La solución de silicato de sodio utilizada presentó una relación molar de SiO₂/Na₂O de 2,15, un porcentaje de sólidos de 47 %, estando compuesto por 14,6 % de Na₂O, 31,4 % de SiO₂ y 54 % de H₂O. La solución presentó una densidad real de 1,57 g/cm³ y una viscosidad de 1175 cP a 25 °C. Se añadió microsilicato funcionalizado en una dosificación de 0,1 % con respecto a la cantidad de silicato de sodio utilizado en la mezcla. El catalizador de hidróxido de calcio se añadió en una dosificación de 2,5 %. Se realizó una mezcla mecánica durante 5 minutos para obtener la mezcla de aglutinante final.

- 5 **[0062]** 3 % de dicha mezcla de aglutinante se añadió a 71,7 % de la alimentación de sinterizado, 25 % de finos de fundentes (caliza calcítica y serpentinita) y 0,3 % de bentonita. La mezcla se realizó en el mezclador intensivo *Eirich* durante 120 segundos.
- 10 **[0063]** Las briquetas se produjeron utilizando una prensa briquetadora *Komarek*, a 200 Bar, lo que permitió la formación de briquetas de morfología tipo "almohada", con dimensiones de 25 × 20 × 15 mm y humedad < 0,5 %. El curado se realizó a temperatura ambiente durante 5 días.
- 15 **[0064]** La calidad de las briquetas fue evaluada en cuanto a sus propiedades físicas, químicas y metalúrgicas, según procedimientos especificados en normas para la evaluación de minerales de hierro.
- 20 **[0065]** La resistencia a la compresión se evaluó utilizando briquetas secas en una prensa automática con una sensibilidad de ± 5 daN, para evaluar la carga de compresión que provoca su rotura. La misma prueba se realizó con briquetas tras la inmersión en agua por un período de 1 hora. El resultado medio obtenido para briquetas secas fue > 120 daN/briquetas en la mayor superficie (25 × 20 mm), y para briquetas, tras la inmersión, hubo una caída de resistencia del 30 %.
- 25 **[0066]** La prueba de resistencia a la abrasión e índice de desgaste se realizó utilizando 1,5 kg de briquetas secas sometidas a 464 revoluciones en un tambor. Al final de la prueba, la masa se tamizó en tamices con aberturas de 6,3 mm y 0,5 mm. Los índices de desgaste (ISO 3271), que consisten en el porcentaje de masa retenida a 6,3 mm, fue > 85 %. Los índices de abrasión (ISO 3271), que consiste en el porcentaje de masa pasante en 0,5 mm, fue < 15 %.
- 30 **[0067]** La prueba de resistencia al estrellamiento se realizó con una muestra de 3 kg de briquetas secas sometida a cuatro caídas sucesivas desde tres metros. Al final de la última caída, la masa se tamizó utilizando un tamiz con una abertura de 10 mm. El índice de resistencia al estrellamiento (Shatter-JIS M8711), que consiste en el porcentaje de masa superior a 10 mm, fue > 95 %.
- 35 **[0068]** Para determinar el índice de decrepitación (DI), la masa de prueba se calentó rápidamente desde temperatura ambiente hasta 700 °C, se mantuvo a esa temperatura y luego se enfrió con aire hasta alcanzar la temperatura ambiente. El tamizado se realizó con un tamiz que contenía aberturas cuadradas de 6,3 mm. El índice de decrepitación, que consiste en el porcentaje de masa del material con un tamaño superior a 6,3 mm, fue < 5 %.
- 40 **[0069]** El índice de reducibilidad (RI) de las briquetas fue evaluado según la norma ISO 7215, en condiciones similares a las que prevalecen en la zona de reducción del alto horno. El resultado medio obtenido fue > 60 %.
- 45 **[0070]** La prueba de reducción-degradación (RDI) a baja temperatura se realizó de acuerdo con la norma ISO 4696-2, después de la reducción con gases CO y N en condiciones similares a las de la zona de reducción a baja temperatura del alto horno. El resultado medio obtenido fue < 15 %.
- 50 **[0071]** La Tabla 4 presenta una comparación entre la calidad física de la briqueta producida mediante el proceso de la presente invención en relación con otros productos como el sinterizado (obtenido mediante el proceso de sinterización tradicional), el gránulo, (obtenido mediante el proceso de granulación tradicional), y los granos comerciales de Brasil y Australia. Se puede comprobar que la briqueta producida mediante el proceso de la presente invención tiene un alto desempeño físico y metalúrgico y, por esta razón, se considera como una alternativa para sustituir la carga metálica de los hornos de reducción con menor impacto ambiental.
- [0072]** Obsérvese que, en la Tabla 4, el acrónimo "RDI" se refiere a la prueba de degradación con reducción de baja temperatura, "S" corresponde al índice de permeabilidad, " $\Delta P_{\text{máx}}$ " corresponde a la máxima caída de presión de gas, " T_{S200} " corresponde a la temperatura de inicio del goteo, "Td" corresponde a la temperatura final de reblandecimiento, y " ΔT " se refiere al gradiente de temperatura correspondiente a la zona de reblandecimiento y fusión ($T_d - T_{S200}$).

Tabla 4 - Comparación de los parámetros de calidad de las briquetas obtenidas mediante el proceso de la presente invención

	Desgaste %>6,3 mm	Abrasión %<0,5 mm	Decrepitación %>4,75 mm	RDI %-2,8 mm	Reducibilidad %	S kg°C/cm²	ΔP máx MmH ₂ O	TS ₂₀₀ °C	ΔT °C	Td °C	Finos de adherentes %
BRIQUETAS Vale	85	10	0,1	15	60	30	3000	1150	200	1350	0,5
Sinterizado Vale	85	NA	NA	25	65	30	3000	1150	200	1350	NA
Granúlo Vale	90	6	0	5	60	100	5000	1100	300	1400	NA
Granulado 1 Vale	75	18	3	26	66	45	3247	1087	312	1427	2,8
Granulado 2 Vale	79	15	2	15	58	41	3440	1104	250	1392	3
Granulado 3 Vale	81	15	0,5	32	64	30	2363	1156	296	1457	2,02
Granulado promedio Vale	78	16	2	24	63	38	3017	1116	286	1425	3
Granulado 1 AUS	85	10	6	26	56	56	4837	1111	282	1406	3,89
Granulado 2 AUS	85	8	3	19	70	44	4897	1128	269	1429	0,95
Granulado 3 AUS	85	9	4	23	60	34	3676	1146	228	1418	2
Granulado promedio AUS	85	9	4	23	45	45	4490	1128	260	1418	2

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de aglomerado de finos de mineral de hierro para la sustitución de la carga metálica en hornos de reducción, **caracterizado por que** se lleva a cabo sin utilización de material carbonoso como combustible comprendiendo las siguientes etapas:
- 5 a) mezclar un nanomaterial y un catalizador con silicato de sodio para preparar la mezcla de aglutinante;
 b) mezclar 1-5 % de la mezcla de aglutinante de la etapa a) con 70-100 % de finos de mineral de hierro, 0-30 % de finos de fundentes y 0-5 % de plastificante en mezclador intensivo;
 10 c) ajustar la humedad de tal manera que se obtenga una cantidad de 0-30 % de peso de agua en la mezcla;
 d) realizar la aglomeración mediante granulación, briquetado o extrusión;
 e) mantener los aglomerados a temperatura ambiente durante 2-10 días para su curado;
 en donde se utilizan las siguientes dosificaciones:
- 15 de 0,05 a 2 % en peso de nanomaterial con respecto al silicato de sodio; y
 de 0,05 a 5 % en peso de catalizador con respecto al silicato de sodio,
- en donde el catalizador utilizado en la etapa a) se selecciona del grupo que consiste en pirofosfato de sodio, hidróxido de magnesio, carbonato de propileno, carbonato de glicerina, hidróxido de calcio, óxido de calcio, triacetato de glicerol, cloruro de aluminio, hidróxido de aluminio, triacetina, diacetina y aluminio metálico.
- 20 2. Proceso, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** no utiliza combustibles fósiles y no requiere aporte de energía para el tratamiento térmico.
- 25 3. Proceso, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el nanomaterial utilizado en la etapa a) se selecciona del grupo que consiste en nanotubo de carbono, grafito exfoliado, microsilito funcionalizado, nanosilíce tubular, halloysita tubular, nanofibra de carbono y grafeno.
- 30 4. Proceso, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el silicato de sodio utilizado en la etapa a) tiene una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1,8 a 4,5 y un porcentaje de sólidos de 36 a 48 %.
- 35 5. Proceso, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** los finos de mineral de hierro utilizados en la etapa b) tienen una granulometría inferior a 10 mm, un contenido de hierro (Fe_{Total}) de 30 a 68 %, y se seleccionan del grupo que consiste en alimentación de sinterizado, alimentación de gránulos y relaves de mineral de hierro ultrafinos.
- 40 6. Proceso, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** los fundentes utilizados en la etapa b) se seleccionan del grupo que consiste en hidróxido de calcio, caliza calcítica, piedra caliza dolomítica, magnesita calcinada, serpentinita, talco, dunita y olivino.
- 45 7. Proceso, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el plastificante utilizado en la etapa b) se selecciona del grupo que consiste en bentonita, almidón de maíz, almidón de yuca, glicerina y CMC (carboximetilcelulosa).
8. Proceso, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la mezcla de la etapa b) se lleva a cabo en un mezclador intensivo durante 10 a 180 segundos.
- 50 9. Proceso, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el curado de la etapa e) se realiza en un lugar cubierto durante los 2 primeros días.
10. Proceso, según la reivindicación 1, **caracterizado por que**, en la etapa e), el secado se puede realizar en un horno horizontal durante 10 a 30 minutos a una temperatura de 100 a 550 °C.
- 55 11. Aglomerado de finos de mineral de hierro, **caracterizado por** tener las siguientes cualidades químicas, físicas y metalúrgicas:
 de 30 a 68 % de Fe_{Total} , de 0,5 a 15 % de SiO_2 , de 0,1 a 5,0 % de Al_2O_3 , de 0,001 a 0,1 % de P, de 0,1 a 2 % de Mn; de 0 a 15 % de CaO y de 0,1 a 8 % de PPC, pérdida en la ignición; reducibilidad ISO 7215 > 60 %; Degradación con reducción de baja temperatura (RDI) ISO 4696-2 <25 %; Hinchamiento ISO 4698 <25 %; Índice de resistencia a caídas, Estrellamiento - JIS M8711, que consiste en el porcentaje de masa mayor a 10 mm > 90 %; Prueba de índice de tambor ISO 3271, que consiste en el porcentaje de masa retenida en 6,3 mm > 85 %; Índice de abrasión, ISO 3271, que consiste en el porcentaje de masa pasante en 0,5 mm < 15 %; y el Índice de decrepitación, ISO 8371, que consiste en el porcentaje de masa del material mayor a 6,3 mm < 5 %.
- 60 12. Aglomerado de finos de mineral de hierro según la reivindicación 11, **caracterizado por** ser resistente a la manipulación, el transporte, el agua y la meteorización, al tener las siguientes propiedades:
 Índice de resistencia a caídas, Estrellamiento - JIS M8711, que consiste en el porcentaje en masa mayor a 10 mm > 80 % tras 1 hora de inmersión en agua; y resistencia a la compresión en seco > 150 daN/briqueta.
- 65

ES 2 977 181 T3

13. Aglomerado de finos de mineral de hierro, según la reivindicación 11, **caracterizado por** tener forma de briqueta tipo "almohada", cuyas dimensiones son 20-40 mm × 10-30 mm × 5-20 mm.
- 5 14. Aglomerado de finos de mineral de hierro, según la reivindicación 11, **caracterizado por** tener la forma de un gránulo esférico cuyo diámetro es de 10-30 mm.
15. Aglomerado de finos de mineral de hierro, según la reivindicación 11, **caracterizado por** tener una forma cilíndrica de 5-30 mm de diámetro y 5-30 mm de altura tras la extrusión.

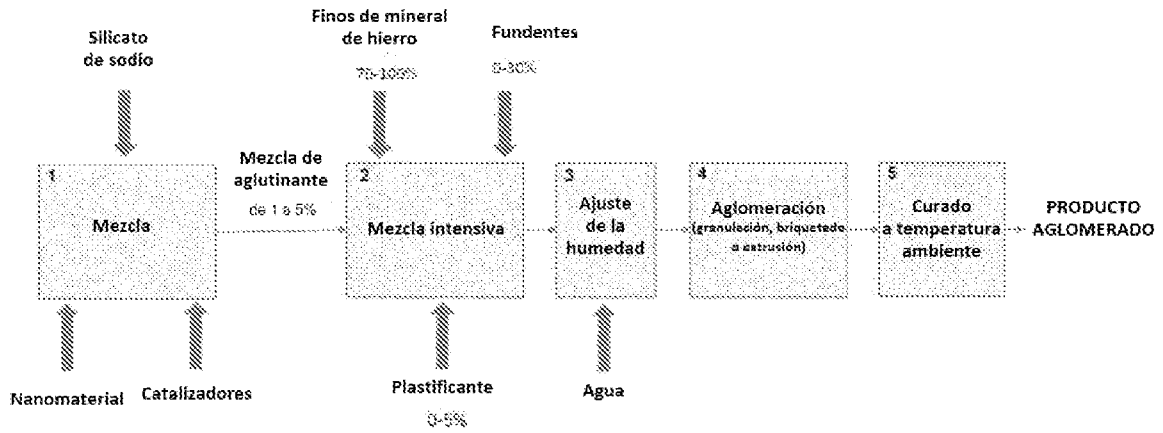


FIGURA 1

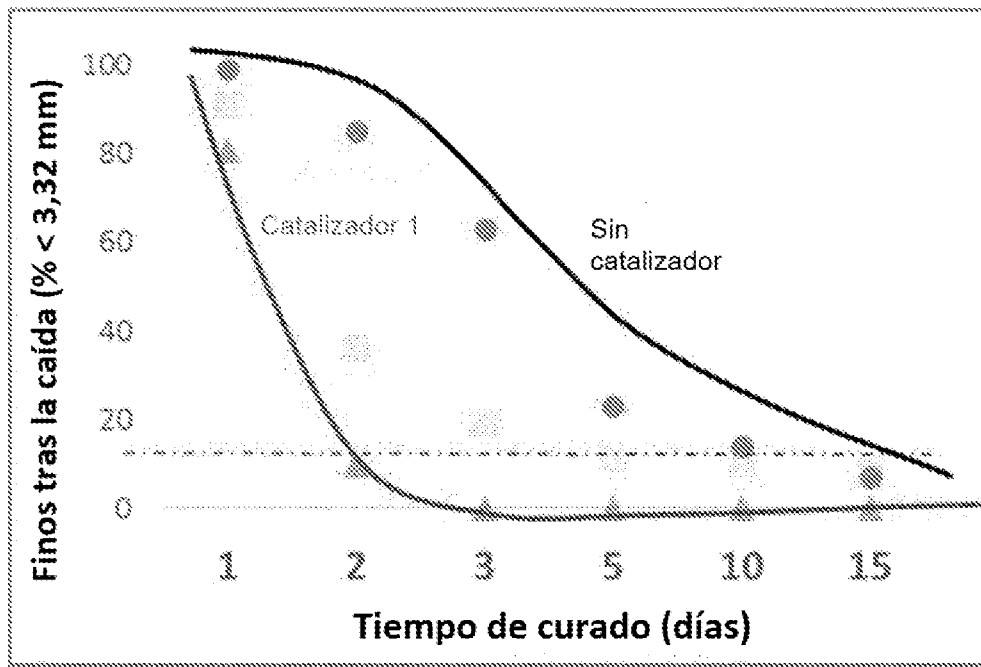


FIGURA 2

Distribución de tamaño de partículas

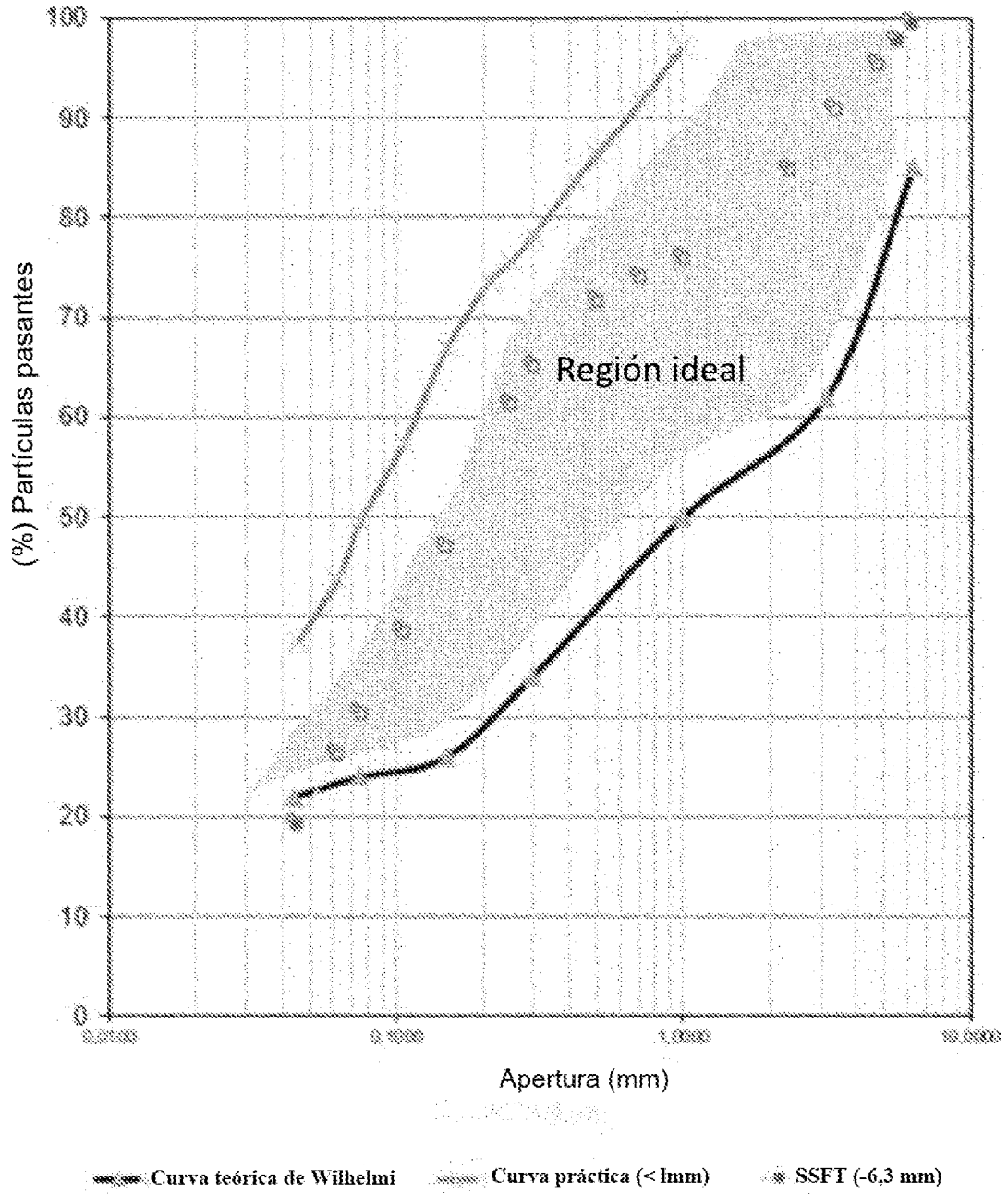


FIGURA 3