



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 342 815**

② Número de solicitud: 200900087

⑤ Int. Cl.:
C21B 13/00 (2006.01)

C21B 13/14 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **13.01.2009**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **14.07.2010**

Fecha de la concesión: **20.04.2011**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **05.05.2011**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:
05.05.2011

⑰ Titular/es: **Universidad Carlos III de Madrid
Parque Tecnológico de Leganés
Avda. del Mar Mediterráneo, 22
28914 Leganés, Madrid, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas**

⑱ Inventor/es: **Rabanal Jiménez, María Eugenia;
Torralba Castelló, José Manuel;
López Gómez, Félix Antonio y
Martín Hernández, María Isabel**

⑲ Agente: **Arias Sanz, Juan**

⑳ Título: **Procedimiento de obtención de esponjas metálicas.**

㉑ Resumen:

Procedimiento de obtención de esponjas metálicas.

La presente invención proporciona un procedimiento para obtener una esponja metálica a partir de un material metálico que comprende: i) reducción de un material metálico mediante tratamiento con un material carbonoso en horno con atmósfera de aire; y ii) reducción del producto obtenido en la etapa anterior mediante tratamiento en horno de atmósfera de hidrógeno. En particular, la invención describe la obtención de esponja de hierro a partir de cascarilla por el procedimiento anterior.

ES 2 342 815 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de esponjas metálicas.

5 Sector de la técnica

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de esponjas metálicas, más particularmente polvo de hierro esponja, que constituye un material de partida útil en distintas aplicaciones como son la fabricación de acero sinterizado, imanes, componentes para motores eléctricos, etc.

10

Antecedentes de la invención

En el estado de la técnica se encuentran descritos diversos procedimientos para la obtención de esponjas metálicas a partir de minerales metálicos. En particular, el polvo de hierro esponja de alta pureza se fabrica en la actualidad, partiendo de un mineral de hierro de alta pureza, siguiendo los siguientes pasos elementales: separación magnética y molienda, proceso de reducción primaria, posterior recocido en hidrógeno y se finaliza con molienda y clasificación. En este procedimiento el mineral del hierro, junto con el carbón y la caliza ingresan a los hornos rotatorios a una velocidad controlada por la misma rotación. El interior de los hornos está recubierto de material refractario. Por efecto de la combustión, se produce dióxido de carbono, el cual favorece la reducción del mineral de hierro. Para controlar la temperatura, se dispone de ventiladores a lo largo del horno los que brindan el aire necesario para la combustión del carbón. El hierro esponja o esponja de hierro obtenido, pasa luego al enfriador rotatorio donde se le suministra agua para su refrigeración. Sin embargo, este proceso tiene algunos inconvenientes como son el precio elevado de la materia prima, un mineral de hierro de alta pureza, y que comprende un tiempo considerable. La patente US 6,918,945 B2 incluye una descripción del método convencional para obtener esponja de hierro.

25

Existe otro proceso, conocido como proceso Höganäs, donde se utiliza un magnetita de alta pureza que se introduce junto con el coque (agente reductor) y la caliza (fundente) en contenedores cerámicos, que a su vez entran en un horno de reducción para que se desarrolle el proceso a 1200°C, liberando el oxígeno del mineral sin llegar a la fusión, dejando Fe con una consistencia porosa. Entonces es molido (trituration mecánica) y separado magnéticamente y posteriormente recocido en hornos a 700-1000°C. De esta etapa el material sale como una torta que se debe moler para conseguir la distribución granulométrica elegida (generalmente <150 µm). Si bien es uno de los procesos más baratos, el material de partida sigue siendo costoso. Una descripción general del proceso Höganäs se puede encontrar en US 4,747,872.

30

Por otro lado, la industria metalúrgica produce grandes cantidades de residuos metálicos. El reciclaje adecuado de estos residuos permitiría el aprovechamiento de minerales valiosos de lo contrario perdidos en forma de residuos, y reduciría la cantidad de materiales peligrosos para el medio ambiente que se deben manipular y deshacerse de ellos de manera apropiada. La búsqueda de un procedimiento de reciclaje de estos residuos está motivada por diversos factores tal como evitar la pérdida de minerales valiosos, conseguir menores costes de materias primas y ser respetuosos con el medio ambiente. Por ejemplo, algunos residuos de las acerías se consideran materiales peligrosos, que se deben tratar antes de su eliminación. Los costes de ese tratamiento son extremadamente elevados. Incluso residuos de acería que no son considerados necesariamente peligrosos tienen costes asociados elevados del vertido de residuos u otras formas de eliminación debido al gran volumen de residuos que se produce con cada tonelada de acero.

35

En concreto, la cascarilla es un subproducto siderúrgico que procede del tren de laminación del proceso de laminación en caliente del acero. En la cascarilla están presentes, además de hierro en forma elemental, tres tipos de óxidos de hierro: wustita (FeO), hematitas (Fe₂O₃) y magnetita (Fe₃O₄). La composición química de la cascarilla varía en función del tipo de acero a producir y del proceso empleado. El contenido de hierro es normalmente de un 70,0% y contiene trazas de metales no féreos y compuestos alcalinos. La cascarilla está contaminada con restos de lubricantes, otros aceites y grasas procedentes de derrames de los equipos asociados a las operaciones de laminación. El contenido en aceites suele variar entre un 0,1 y un 2,0%, pudiendo llegar hasta un 10,0%. La cascarilla está formada por partículas de naturaleza escamosa, con un tamaño de partícula generalmente menor de 5,0 mm. La distribución de tamaño depende del punto del proceso en el que se genere. Las partículas más pequeñas de la cascarilla (tamaño de partícula <0,1 mm), denominadas lodo de cascarilla, se recogen generalmente en las unidades de tratamiento del agua de proceso localizadas cerca de los laminadores. Dependiendo del proceso y de la naturaleza del producto, el peso de cascarilla puede variar de 20 a 50 kg/t de producto laminado en caliente. Una media típica de la producción específica de este residuo es de 35 - 40 kg/t. En España se generan alrededor de 44000 toneladas/año de cascarilla.

50

En función de su tamaño y del contenido en aceites la cascarilla puede o no ser reciclada vía sinter. En líneas generales, se considera reutilizable al sinter sin pretratamiento la cascarilla gruesa, con tamaño de partícula entre 0,5 y 5 mm y un contenido en aceites menor del 1,0%. La cascarilla con un contenido en aceites mayor del 3,0% debe de ser tratada previamente, ya que este contenido de aceites puede producir incremento de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles y dioxinas y problemas en los sistemas de purificación de gases residuales. La cascarilla más fina contaminada en aceites en más de un 5% acaba como residuo en el vertedero.

60

Por tanto, resultaría conveniente desarrollar un procedimiento alternativo de obtención de esponjas metálicas, tal como polvo de hierro esponja, que permitiera superar todos o alguno de los inconvenientes asociados a los procedi-

mientos descritos. En particular, sería deseable desarrollar un procedimiento que en su conjunto ahorrara tiempos y costes, así como que fuera respetuoso con el medio ambiente. En este sentido, los residuos metálicos de la industria metalúrgica con un alto contenido metálico, tal como la cascarilla de laminación, constituyen una materia prima barata cuyo aprovechamiento sería beneficioso desde el punto de vista medioambiental ya que reduciría la cantidad de residuos.

Breve descripción de la invención

Los autores de la invención han encontrado que es posible obtener esponjas metálicas mediante un procedimiento que comprende en primer lugar reducción de un material metálico mediante tratamiento en horno de atmósfera de aire con un material carbonoso y a continuación reducción del producto obtenido en la etapa anterior en horno de atmósfera de hidrógeno. Más particularmente, la invención se relaciona con la obtención de polvo de hierro esponja a partir de cascarilla de laminación. Este procedimiento de reducción de la cascarilla de laminación supone un nuevo uso y aprovechamiento de un material barato de la industria metalúrgica para conseguir esponja de hierro, que constituye a su vez un material de partida útil en distintas aplicaciones como son la fabricación de acero sintetizado, imanes, componentes para motores eléctricos, etc.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se dirige a un procedimiento para obtener una esponja metálica a partir de un material metálico que comprende:

- i) reducción de un material metálico mediante tratamiento con un material carbonoso en horno de atmósfera de aire; y
- ii) reducción del producto obtenido en la etapa anterior mediante tratamiento en horno de atmósfera de hidrógeno.

Según una realización preferida el material metálico es un residuo de la industria metalúrgica, como por ejemplo un subproducto de la industria siderúrgica como es la cascarilla de laminación. Tal como se ha descrito anteriormente, el reciclado de dichos residuos metálicos consigue reducir los costes en materia prima, disminuye la cantidad final de residuos generados y permite aprovechar el contenido metálico de los mismos.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1: espectro de difracción de rayos X (DRX) de la cascarilla de laminación utilizada en el ejemplo de la invención.

Figura 2: micrografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) de la cascarilla de laminación utilizada en el ejemplo de la invención [(a) 200x, (b) 500x] y el correspondiente análisis de energías dispersivas (EDS) (c).

Figura 3: espectros de difracción de rayos X (DRX) de la cascarilla de laminación del ejemplo de la invención reducida con coque (relación cascarilla/coque = 100/50, temperatura = 1100°C) a diferentes tiempos de reducción [(a) 3 h, (b) 6 h, (c) 12 h].

Figura 4: micrografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) de la cascarilla de laminación del ejemplo de la invención reducida con coque (relación cascarilla/coque = 100/50, temperatura = 1100°C) [(a) 3 h, (b) 6 h, (c) 12 h].

Figura 5: espectro de difracción de rayos X (DRX) de la cascarilla de laminación del ejemplo de la invención reducida con coque (1100°C/6 h) después del tratamiento de reducción en horno de atmósfera de hidrógeno (T = 900°C/0,5 h + enfriamiento: 1 h en hidrógeno).

Figura 6: micrografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) de la cascarilla de laminación del ejemplo de la invención reducida con coque (1100°C/6 h) después del tratamiento de reducción en horno de atmósfera de hidrógeno (T = 900°C/0,5 h + enfriamiento: 1 h en hidrógeno) (a y b) y el correspondiente análisis de energías dispersivas (EDS).

Figura 7: distribución de tamaño de partícula del polvo de hierro esponja obtenido a partir de la cascarilla de laminación del ejemplo de la invención según el procedimiento de la invención: reducción con coque (1100°C/6 h) y tratamiento de reducción en horno de atmósfera de hidrógeno (T = 900°C/0,5 h + enfriamiento: 1 h en hidrógeno).

Descripción detallada de la invención

Tal como se ha descrito anteriormente, la presente invención se dirige a un procedimiento para obtener una esponja metálica a partir de un material metálico que comprende:

- i) reducción de un material metálico mediante tratamiento con un material carbonoso en horno de atmósfera de aire; y

- ii) reducción del producto obtenido en la etapa anterior mediante tratamiento en horno de atmósfera de hidrógeno.

5 Materiales metálicos adecuados para el procedimiento de la invención incluyen minerales de metales que son capaces de ser reducidos con un material carbonoso a temperaturas elevadas, tal como por ejemplo: cascarilla de laminación, óxidos, carbonates y similares de hierro, cobre, cobalto, níquel, cadmio y otros metales similares. En particular, los materiales derivados del grupo del hierro en el sistema periódico son preferidos y de éstos se prefieren materiales derivados de hierro. Materiales derivados del hierro son por ejemplo: wustita (FeO), hematites (Fe₂O₃) y magnetita (Fe₃O₄), cascarilla de laminación y mezclas de estos.

10 Con objeto de reducir el coste del procedimiento y también desde un punto de vista medioambiental se prefiere que el material metálico de partida sea un residuo de la industria metalúrgica, tal como por ejemplo un subproducto de la industria siderúrgica como cascarilla de laminación.

15 Por tanto, según una realización preferida el material metálico de partida es cascarilla de laminación, obteniéndose así polvo de hierro esponja mediante el procedimiento de la invención. Tal como se apreciará más adelante, según el procedimiento de la invención partiendo de cascarilla de laminación, que típicamente presenta un contenido en hierro de aproximadamente un 70%, es posible obtener polvo de hierro esponja de gran pureza. En general, dicha pureza dependerá de la composición del material metálico de partida.

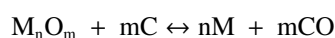
20 Con fin de mejorar el procedimiento, resulta conveniente en primer lugar moler el material metálico de partida para reducir y homogeneizar el tamaño de partícula. A continuación, se mezcla el material metálico molido con el material carbonoso para conseguir una proporción adecuada. Si el proceso se realiza en presencia de un fundente, éste también preferiblemente se mezcla junto con el material metálico y el material carbonoso. Dicha mezcla se puede realizar en cualquier mezcladora de sólidos convencional tal como por ejemplo en un mezclador-agitador de tipo Tórbula, típicamente durante un tiempo inferior a una hora. La molienda mecánica se puede llevar a cabo utilizando un molino planetario de alta energía Pulverisette 6 u otro molino cualquiera para moler sólidos, con ciclos de por ejemplo 1 hora de molienda y 1 hora de reposo, bajo atmósfera inerte.

25 Ambas etapas del procedimiento de la presente invención, i) reducción mediante tratamiento con un material carbonoso en horno de atmósfera de aire y ii) reducción mediante tratamiento en horno de atmósfera de hidrógeno, pueden ser controladas por diversas técnicas experimentales habituales conocidas por el experto en la materia. La elección de la o las técnicas adecuadas así como su puesta en práctica constituyen una tarea rutinaria para el experto en la materia. Así por ejemplo, se puede estudiar el resultado obtenido en las reducciones mediante difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis de energías dispersivas (EDS).

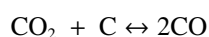
30 i) *Reducción mediante tratamiento con un material carbonoso en horno de atmósfera de aire*

35 Este procedimiento de reducción del material metálico se lleva a cabo con un material carbonoso mediante el proceso llamado "reducción directa" [L. Camci, S. Aydin, C. Arslan: *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 2002, 26, 37-44].

40 La siguiente ecuación refleja la transformación química que ocurre en caso de utilizar óxidos metálicos en el procedimiento:



45 En caso de utilizar carbonates como material metálico de partida, éstos primeramente se transforman en óxidos, dando lugar a dióxido de carbono que es reducido en presencia del material carbonoso, según las siguientes ecuaciones:



60 Materiales carbonosos adecuados para actuar como agentes reductores en el primer tratamiento de reducción según la presente invención incluyen carbón vegetal, carbón de coque, coque de petróleo, coque grado fundición, coque metalúrgico, negro de humo, bitumen y materiales bituminosos. El procedimiento de la invención admite la utilización de una mezcla de materiales carbonosos para actuar como agentes reductores. El agente reductor preferido es carbón de coque.

65 En una realización preferida se utiliza en el primer tratamiento de reducción un compuesto tal como cal (CaO), piedra caliza (CaCO₃) o dolomita (CaMg(CO₃)₂) que actúa como fundente y controla las impurezas del material carbonoso. El fundente preferido es CaO.

ES 2 342 815 B1

Preferentemente, la mezcla del material metálico, agente reductor y fundente se deposita en crisoles de porcelana con tapa, que son introducidos en un horno tipo mufla o similar para proceder con la reducción en atmósfera de aire.

5 Según una realización preferida, la reducción del material metálico con un material carbonoso en atmósfera de aire se realiza a una temperatura entre 900 y 1300°C, preferentemente entre 1000 y 1200°C, aún más preferentemente entre 1050 y 1150°C. La temperatura preferida para llevar a cabo esta reducción es de aproximadamente 1100°C.

10 Según otra realización preferida, dicha reducción implica un tiempo de reacción de 24 horas o menos, preferentemente de 12 horas o menos y aún más preferentemente de 9 horas o menos. Según una realización particular la reducción tiene lugar en aproximadamente 6 horas.

En caso de utilizar como material metálico de partida cascarilla de laminación, con este primer tratamiento térmico se puede reducir la cascarilla de laminación hasta obtener un contenido de oxígeno final menor del 10%.

15

ii) Reducción mediante tratamiento en horno de atmósfera de hidrógeno

20 Una vez realizada la reducción con un material carbonoso en horno de atmósfera de aire se procede a llevar a cabo una reducción mediante tratamiento en horno de atmósfera de H₂, tal como por ejemplo el de la empresa Höganäs AB.

25 Según una realización preferida, el tratamiento en horno de atmósfera de hidrógeno se realiza a una temperatura entre 600 y 1200°C, preferentemente entre 800 y 1000°C. La temperatura preferida para llevar a cabo el tratamiento en horno de atmósfera de hidrógeno es de aproximadamente 900°C. La temperatura se mantiene durante un tiempo aproximado entre 5 y 120 minutos, preferentemente entre 10 y 60 minutos. Según una realización particular la reducción en atmósfera de hidrógeno tiene lugar en aproximadamente 30 minutos.

30 Según otra realización preferida, finalizado el tratamiento térmico se enfría la muestra durante un tiempo entre 30 y 120 minutos en atmósfera de H₂, preferentemente 60 minutos.

30

Esponja metálica

35 En conjunto, con ambas etapas del procedimiento de la presente invención, i) reducción mediante tratamiento con un material carbonoso en horno de atmósfera de aire y ii) reducción mediante tratamiento en horno de atmósfera de hidrógeno, se puede conseguir una reducción completa del material metálico de partida a esponja metálica. Así, se obtienen esponjas metálicas de gran pureza, constituidas en función del material metálico de partida por única o prácticamente el metal correspondiente, cuyo contenido en oxígeno es del 0%. Además el polvo obtenido mediante el procedimiento de la presente invención tiene un aspecto esponjoso, irregular pero redondeado, con alta superficie específica, lo que le hace muy apto para aplicaciones pulvimetalúrgicas.

40

Según una realización particular, el tamaño medio de partícula del polvo de hierro esponja obtenido a partir de cascarilla de laminación es de aproximadamente 150 μm.

45

Ejemplos

50 Los siguientes ejemplos no limitativos describen adicionalmente la presente invención y permiten a una persona experta en la técnica desarrollar la misma. En concreto, se ha utilizado cascarilla de laminación para obtener esponja de hierro.

A. Caracterización de la cascarilla de laminación

55 La cascarilla de laminación utilizada procede de una acería eléctrica del norte de España. Previamente a su análisis químico, la muestra se secó a 80°C durante 24 h. La cascarilla presentaba una humedad inicial del 5,0%.

60 La composición mineralógica se ha determinado mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractor Philips X'Pert, con un ánodo de Cu (radiación Cu K_α) y filtro de Ni para eliminar la radiación K_β, debido a que la muestra contenía hierro. La tensión y corriente del generador fueron 40 kV y 40 mA respectivamente. Tal como se observa en el espectro de difracción de rayos X (figura 1), la cascarilla está constituida principalmente por hierro metálico y una mezcla de óxidos de hierro: wustita (FeO), hematites (α-Fe₂O₃), magnetita (FeO·Fe₂O₃).

65 La composición química de la cascarilla de laminación se ha determinado mediante fluorescencia de rayos X (FRX) (tabla 1), utilizando un espectrómetro de emisión de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda, Philips modelo PW-1404 con ánodo de Rh, tensión y corriente del generador de 100 kV y 80 mA respectivamente. El contenido total de hierro es del 68,20%. Además en el material analizado existen pequeñas cantidades de otros elementos: Mn, Cu, Si, C, Ca, Ni, etc. Los análisis de carbono y azufre se han realizado mediante combus-

ES 2 342 815 B1

ción con oxígeno en un horno de inducción LECO modelo CS-244 y posterior detección por adsorción de infrarrojo. Este residuo contiene aproximadamente un 2% de grasas y aceites procedentes de la lubricación de las máquinas de laminación.

TABLA 1

Composición química de la cascarilla de laminación

Elemento	Peso (%)
Fe	68,20
Mn	0,48
Cu	0,47
Si	0,25
Ca	0,13
Ni	0,11
Cr	0,07
Mg	0,05
Hf	0,04
Ho	0,04
Zn	0,03
Co	0,03
As	0,03
Ir	0,03
Sn	0,03
P	0,02
Ga	0,02
Pt	0,02
S _{total}	0,04
C _{total}	0,21

El hierro contenido en la cascarilla expresado como Fe_{total} y en sus diferentes estados de oxidación (Fe³⁺, Fe²⁺ y Fe⁰), se ha determinado valorando con K₂Cr₂O₇ 0,1 N (disolución patrón), utilizando difenilamina-sulfonato de bario ((CH₁₂H₁₀NO₃S)₂ Ba) como indicador. Para la determinación de Fe²⁺ y Fe_{total} se disolvió la muestra de cascarilla en una mezcla de ácidos (HNO₃ - HCl y HClO₄). El hierro metálico se determinó separándose previamente del Fe²⁺ y Fe³⁺, disolviendo la muestra de cascarilla en una disolución de bromo-metanol, durante 1 hora con agitación suave. El hierro metálico disuelto se separa por filtración. En la Tabla 2 se observa el resultado del análisis del hierro, en sus diferentes estados de oxidación, contenido en la cascarilla de laminación. El hierro presente en la cascarilla es fundamentalmente Fe²⁺ y Fe³⁺ y una pequeña parte de hierro metálico (Fe⁰).

TABLA 2

Análisis del hierro contenido en la cascarilla de laminación

Estado de oxidación	Peso (%)
Fe ²⁺	48,70
Fe ³⁺	12,41
Fe ⁰	7,09

ES 2 342 815 B1

El análisis morfológico de las muestras de cascarilla inicial y reducidas se ha realizado por microscopia electrónica de barrido (MEB) utilizando un microscopio Philips XL30 equipado con detectores de electrones retrodispersados y electrones secundarios y un detector "EDS" marca EDAX. Las muestras se prepararon depositando la cascarilla sobre cinta adhesiva y posteriormente metalizándolas con grafito.

La morfología del polvo de cascarilla, se muestra en la Figura 2 (apartados a y b). Como se puede apreciar es una morfología preferentemente laminar con una superficie heterogénea formada fundamentalmente por una matriz de óxidos de hierro, tal como se observa en el análisis "EDS" (apartado c). Esta figura muestra claramente la existencia de hierro y oxígeno en la cascarilla como elementos mayoritarios.

La distribución granulométrica de la cascarilla inicial se ha realizado pasando la muestra por tamices de diferentes tamaños. En la Tabla 3 se muestra dicha distribución observándose que un 70,7% del peso acumulado de la cascarilla presenta un tamaño de partícula $\geq 0,125$ mm.

TABLA 3

Distribución del tamaño de partícula en la cascarilla de laminación

Tamaño de partícula (mm)	Peso (%)	Peso acumulado (%)
> 2,380	2,1	2,1
2,380 – 1,168	3,7	5,8
1,168 – 0,5	9,1	14,9
0,5 – 0,250	20,6	35,4
0,250 – 0,125	35,3	70,7
< 0,125	29,2	99,9

Para la determinación del valor de la superficie específica BET (S_{BET}) se ha utilizado un equipo Coulter modelo SA-3100, determinándose la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K en una muestra de cascarilla previamente desgasificada a 60°C y 10-5 torr durante 120 minutos. A partir de los datos de la isoterma se ha determinado que la cascarilla es un material de morfología laminar y baja superficie específica ($S_{BET} = 0,43$ m²/g).

La determinación de la magnetita equivalente contenida en la cascarilla de laminación se ha realizado en un separador de laboratorio Sime modelo Forrer, equipado con un electroimán tipo "IF". La intensidad de campo fue 4900 Gs. Se han utilizado como patrones dos probetas de magnetita preparadas previamente. La cascarilla presenta en su composición una fracción magnética del 38,06% (expresada en forma de magnetita equivalente - Fe_3O_4).

B. Reducción de la cascarilla

B.1. Reducción mediante tratamiento con coque en horno con atmósfera de aire

Se ha utilizado coque para llevar a cabo la reducción de la cascarilla, utilizando diferentes cantidades de este agente reductor para lograr la reducción de las muestras.

La cascarilla con el agente reductor se ha sometido en primer lugar a mezcla convencional en túbula, durante 30 minutos y posteriormente se ha llevado a cabo molienda mecánica de alta energía en un molino planetario Pulverisette 6, con relación bolas:carga de 10:1 en peso, a velocidad de 400 rpm, utilizando en todos los casos atmósfera de Ar, con ciclos de 1 hora de molienda y 1 hora de reposo, durante 2 horas.

Posteriormente se ha sometido la cascarilla a tratamiento térmico en atmósfera de aire, en crisoles de porcelana con tapa, en un horno, tipo mufla, marca CHESA. Para ello se ha realizado la reducción a diferentes temperaturas (1050, 1100°C y 1150°C) y a distintos tiempos de reducción (3, 6 y 12 horas). Se ha utilizado óxido de calcio como fundente en todos los casos.

La composición mineralógica se ha determinado mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Philips X'Pert, con un ánodo de Cu (radiación $Cu K_\alpha$) y filtro de Ni para eliminar la radiación K_β , debido a que la muestra contenía hierro. La tensión y corriente del generador fueron 40 kV y 40 mA respectivamente.

La Figura 3 muestra los espectros de difracción de rayos X de la cascarilla reducida con coque a 1100°C a diferentes tiempos de reducción: 3 (apartado a), 6 (apartado b) y 12 horas (apartado c). Con los tres tratamientos térmicos aumentan los máximos de difracción del hierro metálico (Fe), especialmente en los tratamientos térmicos realizados durante 3 y 6 horas (a y b), en los cuales además se observa que desaparecen los máximos de difracción de la wustita

(FeO), respecto de la composición inicial de la cascarilla (Figura 1). Por tanto, la reducción de la cascarilla a hierro esponja está especialmente favorecida para los dos tratamientos llevados a cabo durante menor tiempo. La Figura 4 muestra las imágenes de la cascarilla de laminación después de los tratamientos térmicos realizados, que confirman la existencia de hierro metálico en la mayoría de las zonas de las muestras de cascarilla reducidas durante 3 y 6 horas (algunas de estas zonas han sido señaladas en la Figura 4 (apartados a y b)) y la existencia de áreas donde hay, principalmente, oxígeno y hierro, en el caso de la muestra reducida durante 12 horas (apartado c).

En la Tabla 4 se muestra el contenido de oxígeno en las muestras de cascarilla inicial y después del proceso de reducción con coque. El análisis de oxígeno se ha realizado en un horno de inducción LECO modelo TC-436 y posterior detección por absorción en el infrarrojo. Se observa que el proceso de reducción más favorecido, por tener el contenido de oxígeno menor después de los tratamientos térmicos con coque, es el que se ha realizado a 1100°C. De los tres tratamientos llevados a cabo a esta temperatura el más favorecido es el realizado durante un tiempo de reacción de 6 horas, con un contenido de oxígeno final del 6,47%.

TABLA 4

Contenido de oxígeno

Tratamiento de reducción (Temperatura / tiempo)	% O (p/p)
<i>Cascarilla</i>	20,85
1050 °C / 3 h	12,08
1050 °C / 6 h	10,20
1050 °C / 12 h	13,91
1100 °C / 3 h	8,53
1100 °C / 6 h	6,47
1100 °C / 12 h	10,17
1150 °C / 3 h	14,90
1150 °C / 6 h	12,90
1150 °C / 12 h	15,45

B.2. Reducción mediante tratamiento en horno de hidrógeno

El tratamiento final de las muestras se ha llevado a cabo en un horno con atmósfera de H₂ de la empresa Höganäs AB, a 900°C durante 0,5 horas, con un enfriamiento posterior de 1 hora en hidrógeno.

La Figura 5 muestra el espectro de difracción de rayos X de la cascarilla reducida con coque (1100°C/6 h) después del tratamiento de reducción en horno de atmósfera de hidrógeno (T = 900°C/0,5 h + enfriamiento: 1 h en hidrógeno). Se observan únicamente los máximos de difracción correspondientes al hierro metálico (Fe), lo que confirma que se ha completado la reducción de la cascarilla a polvo de hierro esponja.

En la Figura 6 se muestran micrografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) del polvo de hierro esponja obtenido a partir de cascarilla de laminación mediante reducción con coque (1100°C/6 h) y posterior tratamiento de reducción en horno de atmósfera de hidrógeno (T = 900°C/0,5 h + enfriamiento: 1 h en hidrógeno) (a y b) y el correspondiente análisis de energías dispersivas (EDS). La figura muestra un polvo de aspecto esponjoso, irregular pero redondeado, con alta superficie específica, lo que le hace muy apto para aplicaciones pulvimetalúrgicas. El análisis "EDS" nos confirma que la muestra está constituida únicamente por hierro metálico, consiguiéndose así un hierro esponja de gran pureza. El contenido de oxígeno en estas muestras fue del 0%.

La distribución de tamaño de partícula del polvo de hierro esponja obtenido [reducción con coque (1100°C/6 h) y tratamiento de reducción en horno de atmósfera de hidrógeno (T = 900°C/0,5 h + enfriamiento: 1 h en hidrógeno)] se observa en la Figura 7, resultando un tamaño medio de partícula de 157 μm (equipo Mastersizer de MALVERN Instruments).

La cascarilla reducida a una temperatura de 1100°C y tiempo de reacción de 3 h se ha tratado de idéntica forma, siendo el resultado de los ensayos semejante.

ES 2 342 815 B1

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para obtener una esponja metálica a partir de un material metálico que comprende:
- 5 i) reducción de un material metálico mediante tratamiento con un material carbonoso en horno de atmósfera de aire; y
- ii) reducción del producto obtenido en la etapa anterior mediante tratamiento en horno de atmósfera de hidrógeno.
- 10
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material metálico es un material derivado de hierro.
3. Un procedimiento según alguna de las reivindicaciones anteriores, en el que el material metálico es cascarilla de laminación.
- 15
4. Un procedimiento según alguna de las reivindicaciones anteriores, en el que el material carbonoso se selecciona entre carbón vegetal, carbón de coque, coque de petróleo, coque grado fundición, coque metalúrgico, negro de humo, bitumen y sus mezclas.
- 20
5. Un procedimiento según alguna de las reivindicaciones anteriores, en el que el material carbonoso es coque.
6. Un procedimiento según alguna de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa i) se realiza a una temperatura entre 900°C y 1300°C.
- 25
7. Un procedimiento según alguna de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa i) se realiza a una temperatura de aproximadamente 1100°C.
8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa i) se realiza durante un tiempo de 24 horas o menos.
- 30
9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa i) se realiza durante un tiempo de 9 horas o menos.
10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa ii) se realiza a una temperatura entre 600 y 1200°C.
- 35
11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa ii) se realiza a una temperatura de aproximadamente 900°C.
- 40
12. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa ii) comprende un tratamiento térmico durante un tiempo entre 5 y 120 minutos.
13. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa ii) comprende un tratamiento térmico durante un tiempo entre 10 y 60 minutos.
- 45
14. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa ii) comprende un tratamiento de enfriamiento durante un tiempo entre 30 minutos y 120 minutos tras la reducción mediante tratamiento térmico en horno de atmósfera de hidrógeno.
- 50
- 55
- 60
- 65

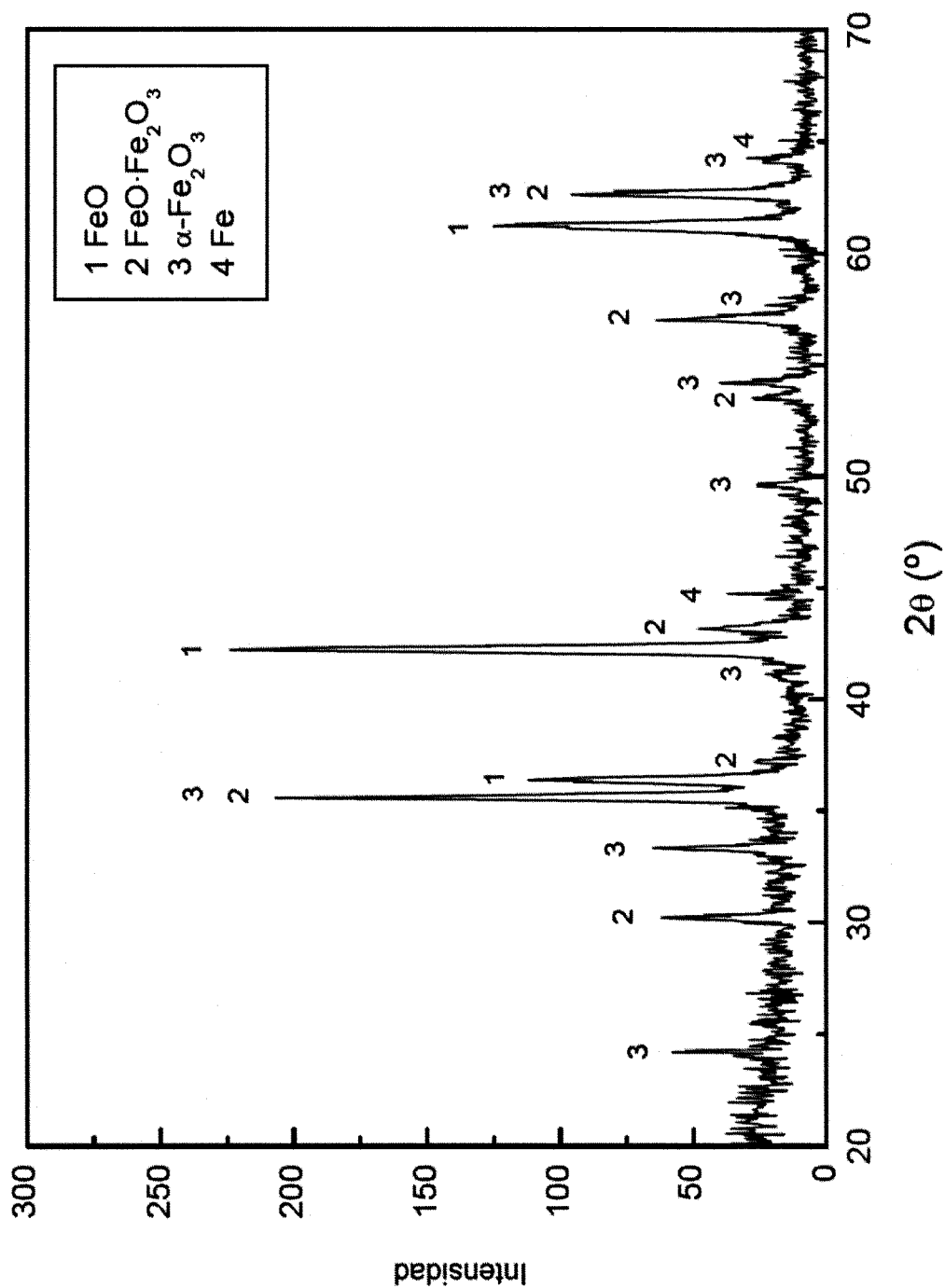


Figura 1

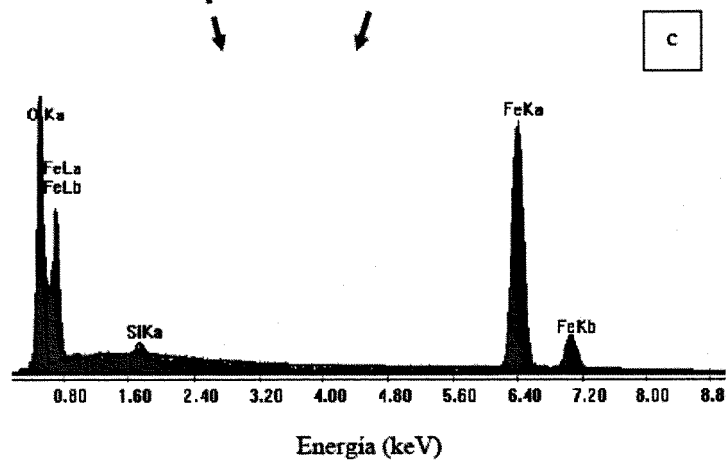
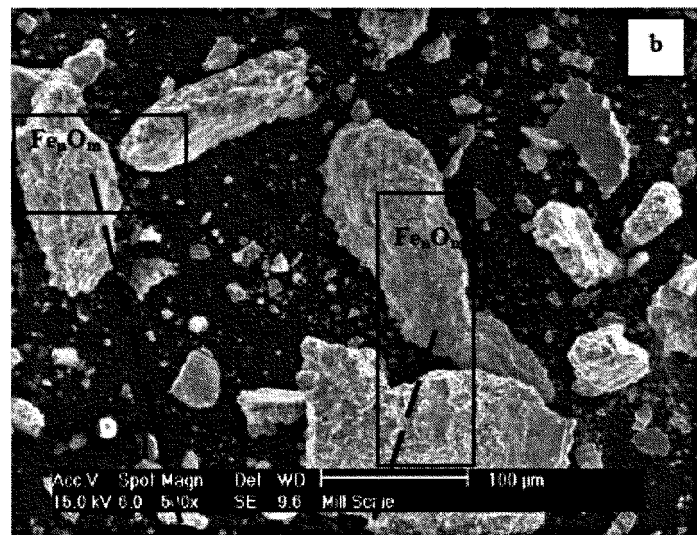
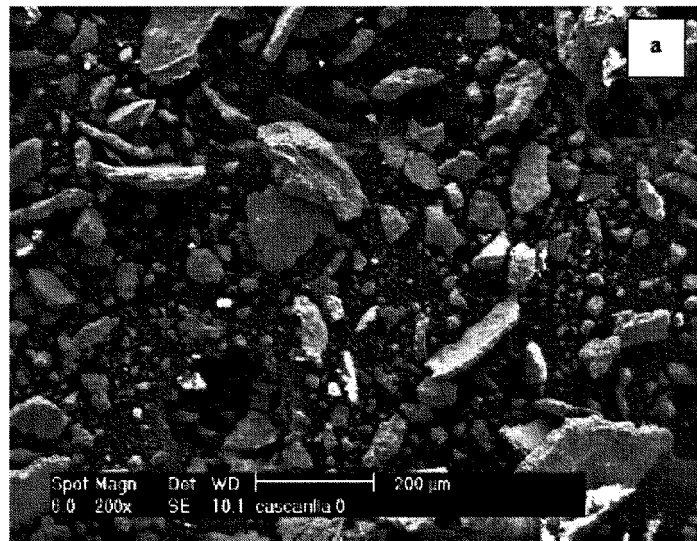


Figura 2

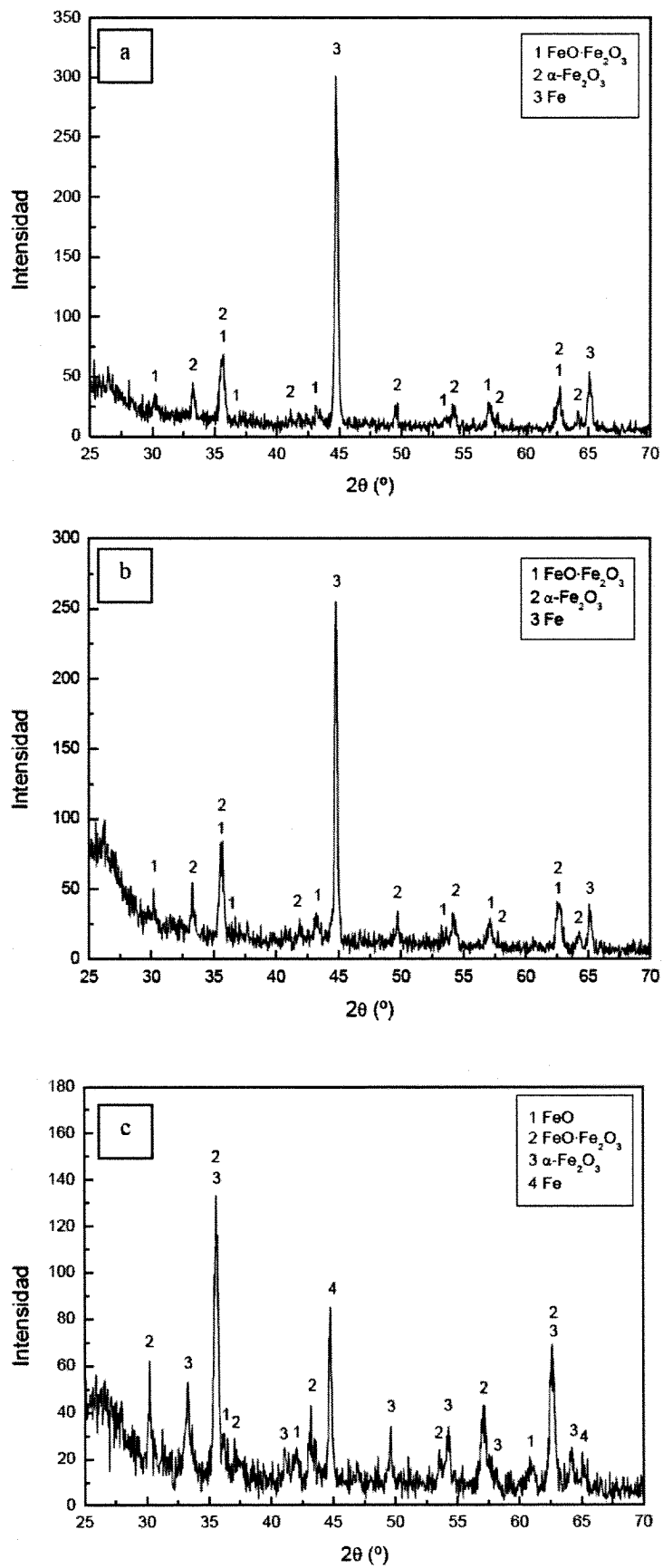


Figura 3

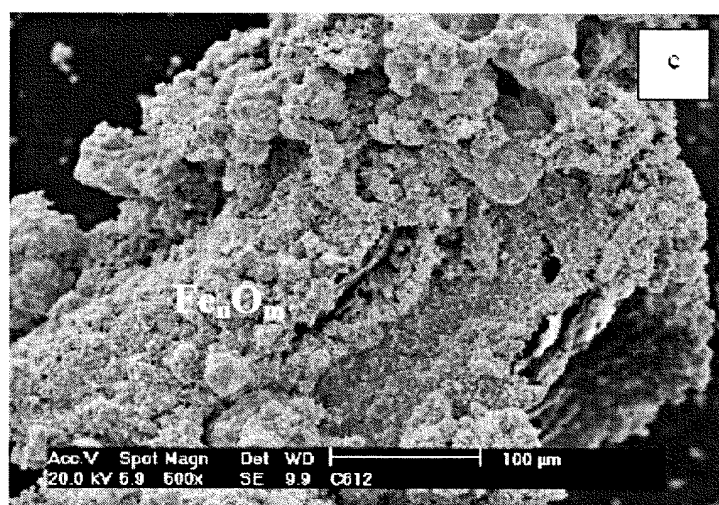
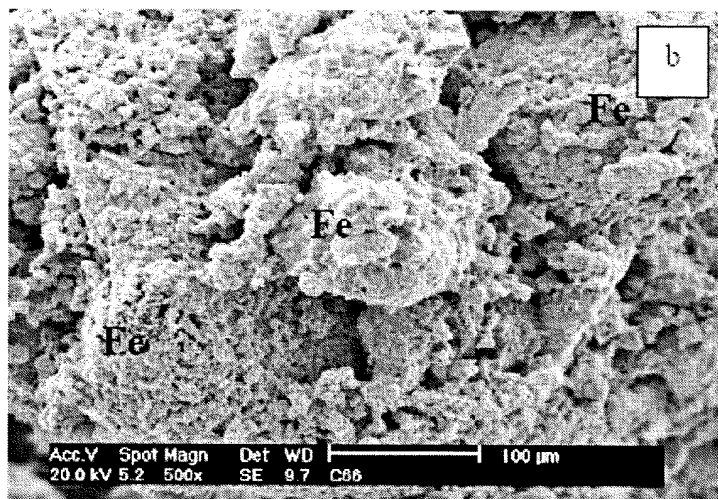
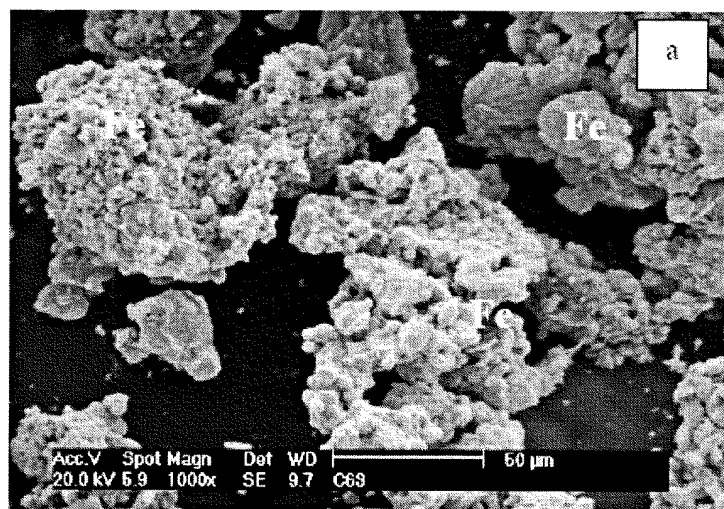


Figura 4

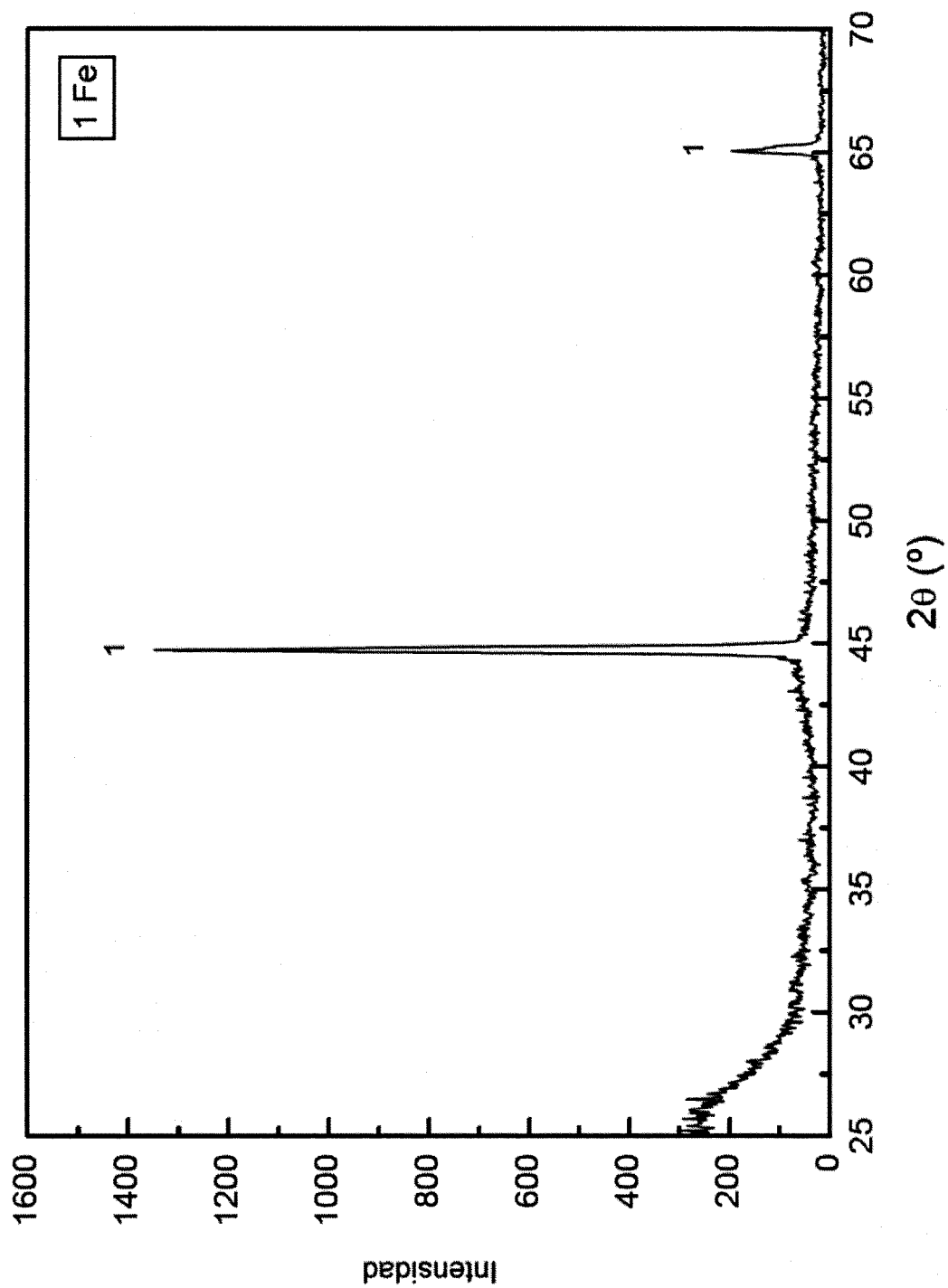


Figura 5

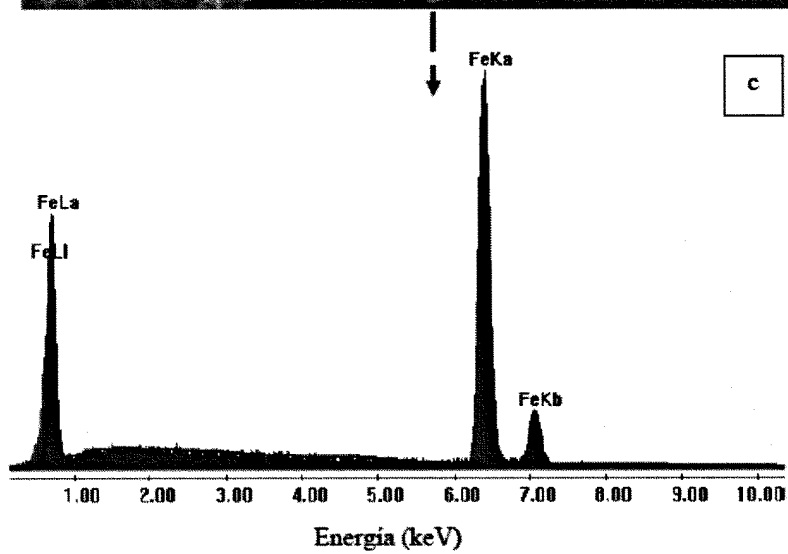
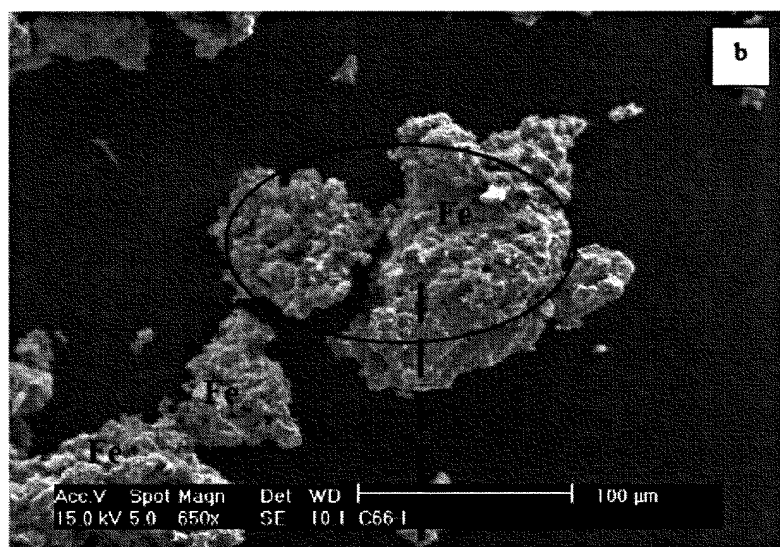
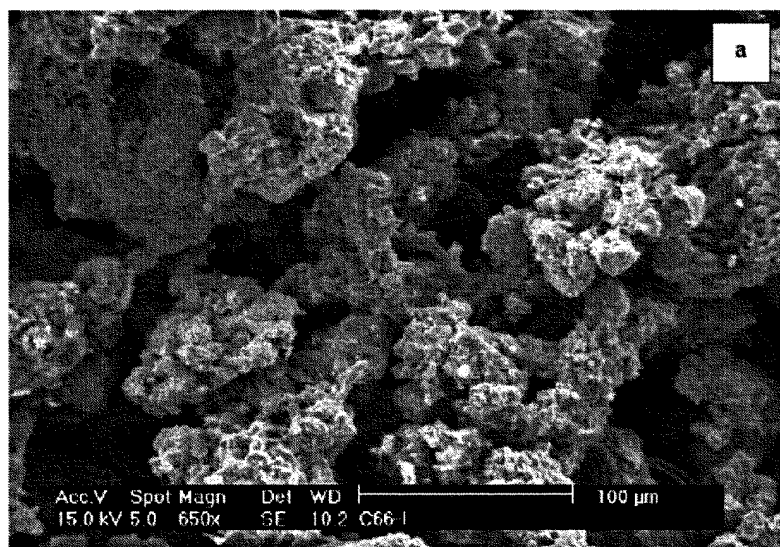


Figura 6

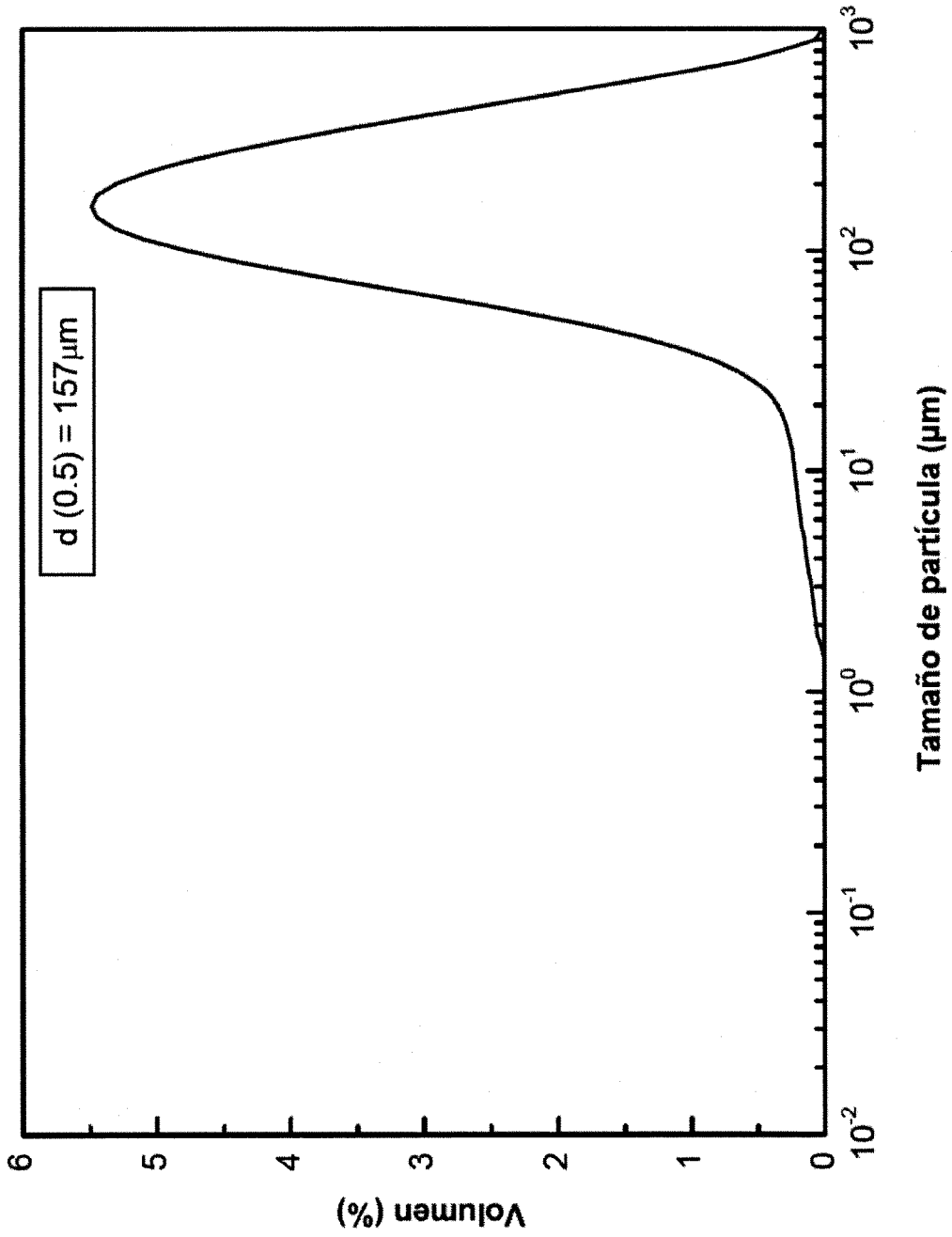


Figura 7



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 342 815

② Nº de solicitud: 200900087

③ Fecha de presentación de la solicitud: **13.01.2009**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C21B 13/00** (2006.01)
C21B 13/14 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	CAMCI, L. ET AL. "Reduction of Iron Oxides in Solid Wastes Generated by Steelworks" Turkish of Iron Oxides in Solid Wastes Generated by Steelworks" Turkish J.Eng.Env.Sci. 2002 Vol.26 páginas 37-44, Experimental Procedure.	1-14
Y	US 4747872 A (VIRAMONTES-BROWN ET AL) 31.05.1988, columna 2, líneas 16-38; columna 2, líneas 54-68; columna 3, líneas 12-15.	1-14
A	US 2759808 A (KUZMICK JEROME F ; SCHENCK WARNE P) 10.12.1952, columna 5, líneas 33-61; líneas 43-45.	1-14

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

28.06.2010

Examinador

V. Balmaseda Valencia

Página

1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C21B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC,WPI,XPESP,NPL,HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.06.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-14	SÍ
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SÍ
	Reivindicaciones 1-14	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Turkish J.Eng.Env.Sci. Vol.26 páginas 37-44	2002
D02	US 4747872 A	31-05-1988

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un procedimiento para obtener una esponja metálica a partir, en particular, de cascarilla de laminación de hierro que comprende una primera etapa de reducción mediante tratamiento térmico con un material carbonoso y una segunda etapa de reducción mediante tratamiento en atmósfera de hidrógeno.

En el documento D01 se estudia la reducción de óxidos de hierro en residuos sólidos precedentes de acerías. En dicho documento, se obtiene una esponja de hierro a partir de la reducción de cascarilla de laminación mediante tratamiento térmico con un material carbonoso (coque) a una temperatura comprendida entre 900°C-1100°C (Experimental Procedure).

El documento D02 describe, como parte del estado de la técnica, un procedimiento de obtención de esponja de hierro que comprende la reducción de cascarilla de laminación de hierro con hidrógeno a una temperatura de 1000°C. Así mismo, describe un procedimiento de obtención de hierro de alta pureza a partir de la reducción de cascarilla de laminación de hierro mediante tratamiento térmico con un material carbonoso (grafito) a una temperatura comprendida entre 1100°C-1300°C (columna 2, líneas 16-38; columna 2, líneas 54-68; columna 3, líneas 12-15).

En consecuencia, el objeto de las reivindicaciones 1-14 de la presente solicitud resulta de la yuxtaposición de dos elementos, esto es la suma de dos etapas conocidas de los documentos D01-D02.

La combinación de las mismas sólo tendría actividad inventiva en el caso de presentar efectos o propiedades inesperadas en relación al estado de la técnica anterior. Sin embargo, no se han indicado dichos efectos o propiedades en la presente solicitud. Por tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-14 carece de actividad inventiva tal y como establece el Artículo 8.1 de la L.P.