

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 269 295**

51 Int. Cl.:

C04B 18/14 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 26/26 (2006.01)

C22B 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.1997 E 01202177 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **09.11.2016 EP 1146022**

54 Título: **Proceso para procesar escorias de acero inoxidable**

30 Prioridad:

17.10.1996 BE 9600883

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

01.06.2017

73 Titular/es:

**TRADING AND RECYCLING COMPANY SINT
TRUIDEN (100.0%)
INDUSTRIEZONE 25
3880 SINT TRUIDEN, BE**

72 Inventor/es:

**VANSCHOONBEEK, DANIEL JOSEPH LOUIS y
CELIS, SERGE LEON HUBERT RENÉ**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 269 295 T5

DESCRIPCIÓN

Proceso para procesar escorias de acero inoxidable

La presente invención se refiere a un proceso para procesar escorias de acero inoxidable en el que las escorias de acero se trituran y en el que estas escorias de acero trituradas se usan para producir una masa que retiene la conformación que contiene las partículas de acero inoxidable en un estado aglutinado.

Al igual que las escorias convencionales que no son de acero inoxidable, las escorias derivadas de la producción de acero inoxidable comprenden principalmente óxido de calcio (CaO) y dióxido de silicio (SiO₂). Para la producción de acero inoxidable, también se hace uso adicionalmente de cromo. Para tipos de acero inoxidable martensíticos, el contenido de cromo comprende, por ejemplo, aproximadamente 13 %, para tipos de acero inoxidable de tipo férrico aproximadamente 17,5 % y para tipos de acero inoxidable austeníticos aproximadamente 17,5-18 %. Los tipos de acero inoxidable austeníticos comprenden además adicionalmente de aproximadamente 9 a 12 % de níquel. Para la producción de acero inoxidable, adicionalmente se hace uso habitualmente de fluoruro cálcico que se añade más particularmente para mantener las escorias fluidas.

En contraste con escorias de acero convencional, las escorias de acero inoxidable contienen por consiguiente desde un punto de vista medioambiental-higiénico cantidades de óxido de cromo (Cr₂O₃) y posiblemente de óxido de níquel y/o fluoruros. Puesto que estas sustancias perniciosas pueden lixivarse, ha sido hasta ahora apropiado, y de acuerdo con algunas legislaciones incluso obligatorio, verter las escorias de acero inoxidable como residuo bajo condiciones controladas. El agua del percolado del residuo vertido ha tenido entonces por supuesto que recogerse y, si es necesario, purificarse.

Para escorias de acero que contienen óxido de cromo pero no óxido de níquel, en el Chemical Abstract N.º 97:221850 (JP-B-57027862) se divulga triturar las escorias hasta ≤ 10 mm y combinar las escorias trituradas con arena, cemento y agua para elaborar un bloque de hormigón que forma una masa que retiene la conformación. Esta publicación de patente japonesa, de principios de los 70, trata solo las posibilidades de elaborar hormigón con escorias de acero trituradas, pero no menciona nada acerca de aspectos medioambientales-higiénicos. Más particularmente, no se menciona nada con respecto a la lixiviación de ciertas sustancias nocivas. Una desventaja del proceso divulgado en el documento JP-B-57027862 es además que la cal libre que está presente en las escorias de acero trituradas puede empezar a hincharse bajo la influencia de la humedad de modo que los bloques de hormigón no son adecuados para aplicarse en condiciones húmedas.

En el Chemical Abstract N.º 85:112186 (JP-A-51083623) se divulga el uso de escorias de acero, que contienen además de óxidos de cromo y otros también óxido de níquel y fluoruro cálcico, para preparar productos de hormigón aireados o de peso ligero. Tales productos de hormigón de peso ligero tienen normalmente una resistencia relativamente baja y están elaborados de materiales bastante finos. Una desventaja del uso de escorias de acero finas es que son bastante propensas a la lixiviación, en particular de cromo, níquel y fluoruros.

La invención se refiere ahora a un proceso para procesar escorias de acero inoxidable que son las más problemáticas desde un punto de vista medioambiental-higiénico, a saber las que contienen, además de óxido de calcio (CaO), dióxido de silicio (SiO₂), óxido de hierro (Fe₂O₃) y óxido de cromo (Cr₂O₃), óxido de níquel (NiO) y opcionalmente fluoruros. En realidad, como se hará evidente posteriormente aquí, el óxido de cromo y los fluoruros se lixivian en las mayores cantidades. Además, el óxido de níquel se lixivia, estando además, por otra parte, este níquel acoplado, según se describe anteriormente, a un alto contenido de cromo.

La invención tiene como objetivo proporcionar un nuevo proceso para el procesamiento de tales escorias de acero inoxidable mediante el cual estos problemas medioambientales-higiénicos puedan evitarse o solucionarse y que permite alcanzar una masa que retiene la conformación de una resistencia relativamente alta y solucionar los problemas relacionados con el hinchamiento de la cal libre presente en escorias de acero.

A este fin, el proceso de acuerdo con la invención se caracteriza por los rasgos definidos en la porción de caracterización de la reivindicación 1.

Sorprendentemente, se ha observado que, en la masa que retiene la conformación, los fluoruros y los óxidos de níquel y cromo que están presentes no provocaban ningún problema con respecto a una posible lixiviación demasiado alta, además de lo cual las partículas de las escorias de acero así trituradas mostraban la rigidez requerida para ser aplicadas en una masa que retiene la conformación, tal como hormigón, asfalto, un material sintético, cemento y similares.

En vista de los problemas provocados por la presencia de cal libre en las escorias formadas de acero usadas para producir masas que retienen la conformación, se hace uso del proceso de acuerdo con la presente invención de escorias de acero inoxidable que contienen óxido de cromo y níquel en vista del hecho de que tales escorias de

acero inoxidable habitualmente no contienen cantidades demasiado altas de cal libre. Por otra parte, el método de acuerdo con la invención proporciona que las escorias de acero trituradas se pongan en contacto con agua durante un período de al menos 3 semanas para asegurar que su contenido de cal libre sea menor que o igual a 0,1 % en peso a lo sumo.

- 5 En una realización preferida del proceso de acuerdo con la invención, las escorias de acero inoxidable se Trituran de tal manera que comprenden partículas mayores que 10 mm, estando también presentes, por supuesto, partículas menores, a no ser que se separen por tamizado posteriormente.

10 Una ventaja de tales partículas mayores es que, en comparación con las partículas menores, los componentes de las mismas están incluso menos sometidos a lixiviación. En el proceso de acuerdo con las publicaciones de patente japonesa descritas posteriormente aquí, las escorias de acero se Trituran por el contrario hasta partículas que tienen dimensiones menores que o iguales a 10 mm y, respectivamente, hasta dimensiones incluso mucho menores.

Preferiblemente, las escorias de acero inoxidable se Trituran en partículas que tienen un tamaño de entre 0 y x mm, donde x es un valor menor que o igual a 30, en particular menor que o igual a 20 mm.

- 15 De este modo, se obtiene un material que tiene buenas propiedades mecánicas homogéneas. Por otra parte, en el caso de tales tamaños de partícula, es más fácil neutralizar la cal libre cuando tal cal está presente en cantidades demasiado grandes.

20 En una realización particular del proceso de acuerdo con la invención, las partículas de las escorias de acero trituradas se aglutinan entre sí por medio de un agente hidráulicamente aglutinante, en particular con cemento y/o cenizas volantes, para producir dicha masa que retiene la conformación. A este respecto, se ha observado que las escorias de acero trituradas mostraban propiedades aglutinantes requeridas para aglutinarse con cemento y/o cenizas volantes y que las partículas finas de las escorias de acero trituradas proporcionaban una aceleración del proceso de aglutinación.

25 En una realización preferida adicional del proceso de acuerdo con la invención, no se hace uso de un agente aglutinante adicional sino que las escorias de acero trituradas se muelen de tal manera que las escorias de acero trituradas están al menos parcialmente compuestas por una fracción fina que tiene en particular un tamaño de grano de 0-4 mm, fracción fina que se usa en combinación con un granulado más grueso a fin de formar un granulado mixto hidráulico. El granulado más grueso puede estar comprendido por una fracción más gruesa de las escorias de acero trituradas, estar formado por las mismas escorias de acero trituradas o estar separado por tamizado o no de otra cantidad de escorias de acero trituradas, o por los materiales habituales para elaborar un granulado mixto hidráulico tal como grava de Maas (= grava de río), piedra de gres (= piedra arenisca) o pieza caliza triturada, caucho y similares.

30

De acuerdo con la invención, las escorias de acero trituradas pueden pulverizarse adicionalmente, en particular una fracción fina de, por ejemplo 0-4 mm, separarse por tamizado de estas las escorias de acero trituradas y ésta en un polvo que tiene un tamaño de partícula análogo al del cemento y que puede usarse, debido a las propiedades hidráulicas observadas, como aditivo en la preparación de cemento.

35

Otras ventajas y particularidades de la invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción de algunas realizaciones particulares del proceso de acuerdo con la invención y las escorias de acero inoxidable trituradas que se obtienen mediante el mismo. Esta descripción solo se da a modo de ejemplo y no pretende limitar el alcance de la invención.

- 40 Así, la invención se refiere generalmente a un proceso para procesar escorias que se producen en la producción de acero inoxidable.

45 La producción de acero inoxidable se realiza habitualmente en tres etapas en cada una de las cuales se producen escorias. Estas son, por ejemplo, escorias del horno eléctrico, escorias del convertidor y escorias finales de VOD (descarburación oxidante a vacío) en cantidades de, por ejemplo, respectivamente, aproximadamente 8 % en peso, 14 % en peso y 3 % en peso, descartándose típicamente de forma adicional aproximadamente 5 % en peso de caucho. En cada uno de estos casos, la escoria está compuesta sobre la base de cal (CaO) calcinada. Esta cal forma una capa protectora fundida sobre el baño y así protege al acero caliente frente a la oxidación. Por otra parte, la cal absorbe óxidos e impurezas de modo que se produce una mezcla de CaO y óxidos metálicos (de metales de transición). En la última fase, los óxidos no refractarios se reducen con Si metálico, de modo que se produce una mezcla de $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ con pequeñas cantidades de óxidos inertes y un poco de azufre y/o fósforo. Para hacer que la reacción de reducción transcurra suavemente, se añade espato de flúor (CaF_2) que hace a la escoria líquida. Un análisis típico de las escorias producidas es como sigue:

50

ES 2 269 295 T5

CaO	40-60 %
SiO ₂	20-30 %
MgO	± 10 %
Fe ₂ O ₃	± 2 %
MnO	± 1 %
S	trazas
F-	algún %
Cr ₂ O ₃	1 a 10 %
NiO	<1 %

A partir de los análisis, parece que las escorias producidas durante las diferentes etapas tienen una composición similar.

5 La escoria de horno eléctrico, que se produce sobre el horno de fusión eléctrico para acero inoxidable, comprende más particularmente principalmente CaO, MgO y SiO₂. Además, contiene elementos que se producen mediante la oxidación de los elementos que están presentes en la chatarra de hierro, a saber FeO, Cr₂O₃, NiO y Al₂O₃. Además, también pueden estar presentes pequeñas cantidades de impurezas tales como ZnO, PbO, TiO₂ y CuO.

10 La escoria del convertidor se forma durante el refinado de la masa fundida de acero inoxidable mediante soplado en oxígeno, reduciéndose el contenido de carbono por medio de este oxígeno desde a lo sumo 2,5 % hasta aproximadamente 0,3 %. En principio, tiene la misma composición que la escoria del horno eléctrico. Sin embargo, debido a la mejor reducción, el contenido de elementos que no son de ferroaleación, es substancialmente inferior.

15 La escoria final de VOD se obtiene mediante refinado (soplado con oxígeno) bajo vacío dando como resultado una reducción adicional del contenido de carbono, más particularmente hasta aproximadamente 0,05 %. Debido a la reducción aún mejor que la de las escorias del convertidor, esta escoria ya no contiene prácticamente elementos distintos a los ferroelementos. Se ha observado que el contenido de Cr total en las escorias del horno eléctrico es significativamente superior que en las escorias de VOD y del convertidor.

20 En la práctica, las escorias de acero inoxidable mixtas se trituran por medio de tenazas y martillos fragmentadores hidráulicos en máquinas o grúas en pedacitos y trozos que tienen tamaños que pueden variar de 0 a 2000 mm a lo sumo. Los trozos de metal metálico que están presentes en las escorias de acero así trituradas se retiran manualmente. El material metálico reciclado, que es suficientemente puro, se recupera para la producción.

25 De acuerdo con la invención, las escorias de acero fragmentadas en bruto, de las cuales preferiblemente ya se han retirado los trozos de metal metálico mayores, se trituran adicionalmente hasta un tamaño de partícula que es principalmente menor que aproximadamente 60 mm a lo sumo, lo que puede realizarse en una o más etapas, en otras palabras procesos de trituración. Estará claro que después de los procesos de trituración aplicados, la mayoría de las partículas puede alcanzar el tamaño de partícula requerido pero siempre quedará una cantidad de partículas mayores que sin embargo pueden separarse por tamizado y posiblemente triturarse de nuevo. Como se describirá adicionalmente más adelante aquí, la masa de escorias de acero inoxidable no tiene que triturarse como tal, pero es posible retirar fragmentos mayores por adelantado de la misma, en particular mediante tamizado.

30 Para triturar los trozos de escorias de acero en bruto, puede hacerse uso de diversos tipos de fragmentadores tales como fragmentadores de percusión, fragmentadores de martillo, trituradores cónicos y giratorios y trituradores de mordazas, dándose preferencia claramente, al menos en una primera fase, a un triturador de mordazas provisto de un sistema antibloqueo en vista de la alta eficacia que puede alcanzarse con el mismo y debido a que este triturador es el más resistente contra el material duro. Este triturador de mordazas se aplica preferiblemente para moler las escorias de acero hasta fragmentos de hasta, por ejemplo, 300 mm a lo sumo. Esto no altera el hecho de que - excepto por los problemas de posible rotura del martillo - un fragmentador de percusión o martillo alcance la misma eficacia y produzca incluso un producto cualitativamente más y mejor adecuado, en otras palabras una mejor formación del grano (cubo) y permita incluso alcanzar directamente el tamaño de partícula deseado de 0 a aproximadamente 60 mm. Posiblemente, el exceso por encima de 60 mm se triturará adicionalmente después de tamizar hasta que toda la masa se haya reducido hasta un tamaño de partícula de hasta aproximadamente 60 mm a lo sumo.

45 Para la molienda final hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 60 mm a lo sumo, pueden usarse los mismos tipos de fragmentador, pero en este caso se da claramente preferencia al uso de un fragmentador de percusión. De acuerdo con la invención, se ha encontrado en efecto que por medio de un fragmentador de percusión los restos de metal (de aproximadamente 1 a 20 % de las escorias de acero trituradas) que todavía están presentes se liberan por otra parte mediante percusión, entre otras cosas, de la piedra caliza y que por medio de este tipo de fragmentador puede asegurarse una mejor cubricidad de las partículas, lo que asegura posibilidades de aplicación

más eficaces.

Después de haber triturado las escorias de acero pueden separarse, por ejemplo, mediante una o más operaciones de tamizado en fracciones diferentes, además de lo cual, por ejemplo, es posible triturar la fracción mayor o "sobretamaño" de nuevo. Por lo tanto, cada operación de tamizado puede ya aplicarse antes de que se alcance el tamaño de partícula deseado.

Después de haber triturado las escorias de acero, restos de metal adicionales también se retiran preferiblemente de las mismas, en otras palabras se reciclan, se destinan como materia prima, entre otras cosas para la producción de nuevo acero inoxidable. Esto puede realizarse visualmente y manualmente y/o mediante sistemas automáticos y/o mecánicos. Por ejemplo, puede hacerse uso de sistemas de separación magnéticos y esto en función de la fracción triturada que ha de tratarse y que puede obtenerse en particular mediante una o más operaciones de tamizado. Para las fracciones más gruesas, se hace uso preferiblemente de un imán de correa superior, para las fracciones más finas un imán de laminador de cabeza y para las fracciones de, por ejemplo, 0 a 7 mm, un imán tubular. Además de los sistemas de separación magnéticos, también puede hacerse uso para las fracciones de metales no magnéticos, incluyendo níquel y cromo, de sistemas de corriente de inducción, es decir, sistemas de Foucault o E. Current, con una correa superior, un laminador de cabeza o una instalación "tubular" adicional y también sistemas de tamizado, preferiblemente sistemas de tamizado en seco, para evitar agua residual contaminada, basados en gravedad y/o aire y separaciones con sistemas vibratorios.

El uso de estos sistemas de separación permite reciclar como promedio de 1 a 20 % de fragmentos de acero del material triturado en crudo y usar estos de nuevo en el proceso de producción de acero inoxidable básico. Está claro que la cantidad de escoria se reduce de ese modo, mientras que las partes metálicas pueden recogerse de nuevo como una materia prima valiosa para elaborar acero inoxidable, y la materia restante, como se describirá adicionalmente aquí posteriormente de acuerdo con la invención, como granulado pétreo y/o agregado de cemento (= que ha de usarse como materia prima para cemento).

Debido al hecho de que las escorias se trituran más finamente de acuerdo con la invención, se expone una superficie mayor de estas escorias de modo que existe un mayor riesgo para la lixiviación de substancias nocivas, en particular de Cr_2O_3 , NiO y F⁻. Para evitar esto, las partículas de las escorias trituradas se unen de acuerdo con la invención entre sí para producir una masa que retiene la conformación, que contiene las partículas de las escorias de acero trituradas en un estado aglutinado. A este fin, se hace uso de una matriz endurecible que puede basarse más particularmente en un agente hidráulicamente aglutinante tal como cemento, cenizas volantes y/o una fracción fina de las escorias de acero trituradas. En general, las escorias trituradas se usan en las llamadas aplicaciones moldeadas para neutralizar el dañino comportamiento de lixiviación de los fragmentos molidos.

Una realización preferida del proceso de acuerdo con la invención consiste en que se hace uso de cemento como agente hidráulicamente aglutinante. Por ejemplo, este cemento puede usarse para aglutinar una fracción fina de las escorias trituradas, que tienen un tamaño de partícula de, por ejemplo, 0 a 3-4 o 5 mm, para formar una capa de estabilización que se endurece mediante la captación de humedad del fondo o humedeciendo con agua. Adicionalmente, también puede aplicarse una fracción más gruesa de las escorias trituradas, posiblemente en combinación con arena, en lugar de con dicha fracción fina. Mediante la adición de agua y la cantidad requerida de cemento, en combinación con arena natural y/o de acero inoxidable, es posible por otra parte elaborar hormigón a partir de las escorias trituradas. Por supuesto, también puede hacerse uso de las materias primas habituales del hormigón tales como arena (arena tanto natural como sintética que se origina a partir de procesos industriales, por ejemplo Metamix® y pirita) y grava (Maas) o piedra caliza triturada y similares. De acuerdo con la invención, las escorias de acero trituradas ofrecen así una materia prima alternativa valiosa para reemplazar estos materiales, y esto, por supuesto, dependiendo del tamaño de partícula de la fracción empleada. Esto es válido tanto para la producción de cemento como para la producción de asfalto (incluso carga) o de materiales plásticos aglutinados, o también para la preparación como agregado en morteros de hormigón, construcción y rejuntado.

De acuerdo con la invención, se ha encontrado más particularmente que las escorias de acero trituradas, y especialmente la fracción más gruesa de las mismas, tenían excelentes propiedades mecánicas, entre otras cosas en cuanto a la dureza (clase S1 de metales para pavimentos PTV; PTV = Prescriptions Techniques - Technische Voorschriften) y que tenían una conformación bastante cúbica y redondeada y, de ese modo, en contraste con otras, son materiales más planos tales como, por ejemplo, "material metálico para pavimentos de gres", muy adecuado para usarse en particular en hormigón o asfalto, tanto o más en vista de su composición de grano equilibrada. La dureza, así como la conformación de grano cúbica, dan como resultado que el material es particularmente adecuado, por ejemplo, para capas superiores y/o metalizantes en la construcción de pavimentos. A partir de pruebas parece que, basándose en las escorias de acero trituradas, puede elaborarse hormigón, cuyo peso específico es algo superior que el peso específico de un mismo hormigón basado en grava, a saber aproximadamente 2500 kg/m³ en lugar de aproximadamente 2350 kg/m³, pero cuya resistencia a la compresión puede ser aproximadamente 1,5 veces superior. Experimentos de aglutinación sobre cemento, en los que se usaron agua de lavado de las escorias de acero y agua convencional, han mostrado que el material que se origina a partir de las escorias de acero proporciona una aglutinación acelerada. Por consiguiente, las escorias de acero trituradas

muestran también ellas mismas propiedades hidráulicamente aglutinantes intrínsecas.

De ahí que, de acuerdo con la invención, sea posible usar la fracción fina de las escorias de acero trituradas, que tienen por ejemplo un tamaño de grano de 0 a 4 mm, en combinación con un granulado más grueso a fin de componer un granulado mixto hidráulico que se endurezca cuando entre en contacto con agua y cuando preferiblemente se compacte. En otras palabras, esta fracción fina puede usarse así como agregado de cemento. El granulado más grueso puede estar formado por la fracción más gruesa de las escorias de acero trituradas y/o por otro granulado tal como grava, piedra caliza triturada, hormigón y caucho pétreo, etc. A partir de consideraciones higiénicas medioambientales, se ha dado preferencia al uso de una combinación del granulado de escorias con el material pétreo triturado debido a que de este modo la lixiviación se reduce adicionalmente, en particular la lixiviación de fluoruros. Caucho pétreo triturado, por ejemplo, puede mezclarse con de 5 a 20 % de escorias de acero inoxidable trituradas hasta un tamaño de partícula igual o menor. El granulado mixto hidráulico puede obtenerse automáticamente cuando se tritura en las escorias de acero de forma suficientemente fina o puede componerse por medio de fracciones previamente separadas por tamizado. Puede aplicarse, por ejemplo, como una capa de estabilización bajo pavimentos o similares, en cuyo caso, por supuesto, se compacta y se pone en contacto con agua o humedad a fin de formar la masa dura que retiene la conformación en la que los elementos nocivos están aglutinados. Ya sea con o sin un agente aglutinante adicional, tal como cemento, cenizas volantes, asfalto o plástico, puede obtenerse una dureza suficiente de este modo, en particular una dureza de, por ejemplo, al menos 2 MPa.

Como ya se ha analizado anteriormente aquí, las escorias de acero inoxidable se trituran de acuerdo con la invención hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 60 mm a lo sumo. De este modo, se obtiene una mezcla bastante homogénea, cuyas partículas o guijarros son bastante idénticos y tienen, por ejemplo, una dureza y porosidad substancialmente idénticas. Cuando se trituran, en particular con el fragmentador de percusión, se ha observado en efecto que las partículas más porosas o menos duras se fracturan más finamente, posiblemente incluso en arena, de modo que las partículas mayores tenían propiedades más homogéneas. Este efecto es aún más pronunciado si las escorias de acero se trituran hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 30 mm, siendo el caso más preferido cuando las escorias de acero se trituran hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 0 a 20 mm a lo sumo. A partir de las escorias así trituradas, las fracciones requeridas pueden separarse por tamizado a continuación en función de las realizaciones de aplicación aglutinada o las posibilidades del granulado mixto.

Triturar las escorias de acero inoxidable no solo es importante para obtener un material que tenga buenas propiedades mecánicas homogéneas, sino que también es importante para permitir, cuando las escorias de acero contienen una cantidad demasiado grande de cal libre, neutralizar esta cal hasta un punto suficiente con agua. En efecto, se ha observado que esta cal libre puede, más tarde, después de una exposición prolongada a la humedad, empezar a hincharse y así provocar deformaciones, por ejemplo en una superficie de pavimento de hormigón en la que se han aplicado las escorias de acero trituradas. Aunque la cantidad de cal libre que está presente puede variar hasta una extensión considerable, este es mucho menos el caso con las escorias de acero inoxidable de acuerdo con la invención que con las escorias de acero o hierro convencionales, que por ello no son directamente e inmediatamente adecuadas para emplearse como materia prima alternativa en productos de hormigón, y las escorias de acero trituradas han de someterse de acuerdo con la invención a un proceso de envejecimiento durante al menos tres semanas, por ejemplo durante un mes, proceso durante el cual las escorias de acero trituradas se ponen en contacto con agua para neutralizar la cal libre hasta un máximo. A este fin, las escorias de acero trituradas pueden rociarse con agua o posiblemente pueden almacenarse en un baño de agua. El período de envejecimiento se ajusta preferiblemente en función de la cantidad observada de cal libre. Las escorias de acero trituradas se dejan envejecer hasta que el contenido de cal libre comprende hasta 0,1 % en peso a lo sumo. En vista de la neutralización de la cal libre, ha de hacerse uso preferiblemente para la producción de hormigón de una fracción más fina de las escorias de acero trituradas, por ejemplo una fracción 0-40 que se ha separado por tamizado de estas escorias de acero trituradas.

De acuerdo con la invención, también es posible pulverizar al menos una porción de las escorias de acero trituradas, por ejemplo una fracción fina de las mismas, hasta conseguir un mayor grado de polvo. Las escorias de acero así pulverizadas pueden emplearse a continuación debido a sus propiedades hidráulicas como agente hidráulicamente aglutinante y en particular pueden mezclarse, por ejemplo, en cemento para formar un cemento (compuesto). Además, en esta aplicación, las escorias de acero inoxidable que se pulverizan en este caso llegarán a una masa que retiene la conformación en la que las sustancias nocivas están suficientemente protegidas contra la lixiviación.

Finalmente, se ofrece la posibilidad de acuerdo con la invención de retirar fragmentos mayores de las escorias de acero inoxidable parcialmente trituradas, más particularmente mediante tamizado, ya que se ha encontrado que las sustancias nocivas que están presentes también están mejor protegidas contra la lixiviación en estos fragmentos mayores. A este fin, estos fragmentos mayores tienen preferiblemente un diámetro mayor de al menos 60 mm. Estará claro que cuanto mayor sea el diámetro, menos lixiviación se producirá. Los fragmentos mayores se retiran preferiblemente de estas escorias de acero inoxidable que contienen la cantidad menor de sustancias nocivas, dándose preferencia más particularmente a las escorias del convertidor o posiblemente a las escorias de VOD, que sin embargo tienen un contenido de níquel algo superior. Las escorias del horno eléctrico, por el contrario, son

5 menos apropiadas en vista de su contenido de cromo considerablemente superior. Los fragmentos mayores retirados pueden usarse como roca monolítica para trabajos de construcción y/o refuerzo, teniéndose particularmente en cuenta las aplicaciones en agua, por ejemplo aplicaciones como refuerzo de orillas o diques o como bases para pilas de puentes y similares. En esta aplicación, las piedras se mantienen normalmente juntas en mallas de acero.

10 Cuando todos los fragmentos que tienen un diámetro mayor que 60 mm se retiran previamente, todavía es importante de acuerdo con la invención para las aplicaciones moldeadas de las fracciones menores restantes de las escorias de acero inoxidable someter estas a un proceso de trituración, debido a que, según se describe anteriormente aquí, las propiedades de las partículas se hacen más homogéneas de ese modo y son de una calidad mejor para aplicarse, por ejemplo, en hormigón o similares.

15 En resumen, las escorias de acero inoxidable trituradas pueden usarse de acuerdo con la invención en todos los tipos de aplicaciones moldeadas en las que las partículas de las escorias de acero trituradas están embebidas en una matriz endurecible de modo, que los elementos nocivos ya no provoquen problemas en cuanto a la lixiviación. La matriz endurecible puede formarse por medio de plástico, asfalto o un agente hidráulicamente aglutinante tal como cemento, cenizas volantes o la fracción fina de las propias escorias de acero trituradas. Las escorias de acero trituradas, o ciertas fracciones de las mismas, se aplican preferiblemente en hormigón, más particularmente en hormigón colado y/o en otros productos de hormigón moldeados, tales como piedras de hormigón o cemento, placas o postes de hormigón, bordillos de acera, etc. así como en morteros de cemento, hormigón, rejuntado y construcción.

20 **Ejemplos 1 a 10**

25 Una mezcla de los tipos de escorias de acero inoxidable descritos anteriormente aquí se trituró hasta un tamaño de partícula de 0 a aproximadamente 18 mm. Las escorias de acero trituradas se separaron subsiguientemente por medio de un tamiz en una fracción fina de 0-4 mm y una fracción más gruesa de 4-18 mm. Estas fracciones se usaron para reemplazar parcialmente tierra caliza (10/20) y arena (0/5) en la producción de bordillos para aceras de hormigón. Las composiciones de hormigón aplicadas en los ejemplos 1 a 10 se indican en la Tabla 1 posteriormente.

Tabla 1: Composición de hormigón de los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 6 a 10

	Ejemplos 1-5	Ejemplos comparativos 6-10
Piedra caliza 10/20	100 kg	400 kg
Escorias de acero 4/18	300 kg	-
Arena marina 0/2	700 kg	700 kg
Arena 0/5	600 kg	800 kg
Escorias de acero 0/4	200 kg	-
Piedra caliza 2/10	700 kg	700 kg
Cenizas volantes	90 kg	90 kg
Cemento I 52.5 R	335 kg	335 kg
Aditivos ng 30	1,2 l	1,2 l

30 El prensado de las piedras para bordillos de acera de hormigón de tipo II D 1 con dimensiones 1 m x 30 cm x 40 cm en una prensa de Henke se producía en todos los ejemplos sin problema. Después de 7 días se realizaban ensayos de flexión, en los que para los ejemplos 1 a 5 se medían resistencias a la flexión (en mPa) de 6,17, 6,01, 6,34, 5,21 y 5,75, respectivamente, y para los ejemplos comparativos 5,76, 5,63, 6,12, 5,82 y 5,98. Al mismo tiempo, se determinó la absorción de agua después de 8 días de inmersión en agua. La absorción de agua medida variaba en los ejemplos 1 a 5 entre 3,9 y 4,5 % en peso y en los ejemplos comparativos 6 a 10 entre 3,7 y 4,2 % en peso.

35 Como conclusión general puede decirse que el uso de las escorias de acero trituradas no tiene una influencia significativa sobre la resistencia del producto final ni sobre la absorción de agua del mismo y que se proponen como un granulado y/o material substitutivo valioso.

Pruebas de lixiviación

Escorias de acero inoxidable trituradas

40 Antes de examinar el comportamiento de lixiviación de escorias de acero inoxidable trituradas en los llamados materiales de construcción moldeados, se examinó el comportamiento de lixiviación de las escorias de acero trituradas como tales, más particularmente de acuerdo con las instrucciones proporcionadas por el Art. 109 de la legislación Vlare II Belga.

Una mezcla de los tres tipos de escorias de acero inoxidable se trituró hasta un tamaño de partícula de 0-20 mm, a partir del cual la fracción de 4-7 mm se separó por tamizado subsiguientemente. Esta fracción se puso en una columna que se lavó continuamente con agua acidificada por medio de ácido nítrico hasta un pH de 4. La cantidad total de agua usada comprendía 10 veces el peso de la escoria de la columna. El caudal del agua se ajustó de tal manera que esta prueba durara aproximadamente 21 días. Los diferentes parámetros que se muestran en la Tabla I posterior se midieron en el percolado.

TABLA I

Comportamiento de lixiviación de mezcla triturada de escorias de acero inoxidable	
Parámetro de análisis	
Arsénico (mg/l)	< 5
Cadmio (mg/l)	< 0,4
Cromo (mg/l)	72
Cobre (mg/l)	< 3
Plomo (mg/l)	< 2
Níquel (mg/l)	< 3
Zinc (mg/l)	<10
Conductividad (mS/cm)	820
pH	11,6
Cloruro (mg/l)	< 4
Fluoruro (mg/l)	3,3

A partir de esta tabla parece que especialmente el cromo y el fluoruro provocan problemas en cuanto a la lixiviación, lo que se ha confirmado en otras pruebas, a saber en pruebas de acuerdo con el proceso desarrollado por CEN/TC292/WG2 (prueba de conformidad europea para residuos granulares) que es una prueba de lixiviación en dos etapas, más particularmente una prueba DIN 38414-S4 modificada. A partir de estas últimas pruebas, parece, para otra muestra de escorias de acero inoxidable trituradas, que la capacidad de lixiviación era para el cromo de media 2,2 mg/kg y para el fluoruro 90 mg/kg mientras que la capacidad de lixiviación del níquel era inferior a 0,24 mg/kg. Por consiguiente, especialmente el cromo y el fluoruro provocan problemas en cuanto a la capacidad de lixiviación.

Escorias de acero inoxidable trituradas en estado moldeado

Según se muestra en la Tabla II posterior, las pruebas se realizaron sobre tres mezclas de hormigón diferentes.

	Mezcla de Referencia	Mezcla I	Mezcla II
Cemento CEM I 42.5 R	320 kg	320 kg	320 kg
Grava Triturada 4/7	1400 kg	935 kg	465 kg
Escorias de Acero Trituradas 4/7	-	465 kg	935 kg
Arena 0/3	500 kg	500 kg	500 kg
Agua	173 l	173 l	173 l

En este caso, se aplicó la prueba de difusión de acuerdo con the Dutch Draft Standard NEN 7345 (1992), en la que una muestra de cada mezcla de hormigón se sumergía a una temperatura de 18-22 °C en una cantidad de líquido de extracción (igual a 5 veces el volumen de hormigón) que consistía en agua desmineralizada acidificada por medio de ácido nítrico hasta pH 4,0. Este líquido de extracción se ha cambiado y analizado después de intervalos de tiempo crecientes. Se realizaron cambios de acuerdo con puntos temporales como los mencionados en las Tablas III-V, en las que también se indican los resultados del análisis. La concentración en el líquido de extracción se ha convertido en la cantidad de elemento lixiviado por m², y esto sobre la base de la superficie de las muestras (mezcla de referencia: 0,056 m²; mezcla I: 0,062 m²; mezcla II: 0,058 m²). Los elementos As, Cd, Cu, Cr, Pb, Ni y Zn se determinaron mediante ICP-AES, el contenido de cloruro mediante microcolumbimetría y el contenido de fluoruro por medio de un electrodo selectivo para iones.

ES 2 269 295 T5

Tabla III: Resultados de la prueba de lixiviación sobre la mezcla de hormigón de referencia

Punto en el tiempo (días) acumulativo		0,25	1	2,25	4	9	16	36	64
Parámetro de análisis	Unidad								
Arsénico	mg/m ²	<0,37							<0,37
Cadmio	mg/m ²	<0,03							<0,03
Cromo	mg/m ²	0,37							0,44
Cobre	mg/m ²	<0,22							<0,22
Plomo	mg/m ²	<0,15							<0,15
Níquel	mg/m ²	<0,22							<0,22
Zinc	mg/m ²	<0,73							<0,73
Conductividad	μS/cm	240							72
pH		10,8							10,5
Cloruro	mg/m ²	<293							<293
Fluoruro	mg/m ²	14,7							7,3

Tabla IV: Resultados de la prueba de lixiviación sobre la mezcla de hormigón I

Punto en el tiempo (días) acumulativo		0,25	1	2,25	4	9	16	36	64	Total
Parámetro de análisis	Unidad									
Arsénico	mg/m ²	<0,38	<0,38	<0,38	<0,38	<0,38	<0,38	<0,38	<0,38	<3,06
Cadmio	mg/m ²	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,24
Cromo	mg/m ²	0,61	<0,23	<0,23	<0,23	<0,23	0,38	0,31	0,31	<2,53
Cobre	mg/m ²	<0,23	<0,23	<0,23	<0,23	<0,23	<0,23	<0,23	<0,23	<1,84
Plomo	mg/m ²	<0,15	<0,15	0,38	0,31	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<1,59
Níquel	mg/m ²	<0,23	<0,23	<0,23	<0,23	<0,23	<0,23	<0,23	<0,23	<1,84
Zinc	mg/m ²	<0,77	<0,77	0,84	<0,77	0,77	<0,77	<0,77	<0,77	<6,23
Conductividad	μS/cm	230	50	70	90	90	220	100	460	
pH		11,1	10,5	10,6	10,7	10,8	11,1	10,3	11,6	
Cloruro	mg/m ²	307	<307	<307	<307	<307	307	307	<307	<245,6
Fluoruro	mg/m ²	<7,7	<7,7	<7,7	7,7	<7,7	15,3	15,3	15,3	<84,4

Tabla V: Resultados de la prueba de lixiviación sobre la mezcla de hormigón II

Punto en el tiempo (días) acumulativo		0,25	1	2,25	4	9	16	36	64	Total
Parámetro de análisis	Unidad									
Arsénico	mg/m ²	<0,37	<0,37	<0,37	<0,37	<0,37	<0,37	<0,37	<0,37	<2,96
Cadmio	mg/m ²	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,24

ES 2 269 295 T5

Punto en el tiempo (días) acumulativo		0,25	1	2,25	4	9	16	36	64	Total
Parámetro de análisis	Unidad									
Cromo	mg/m ²	0,52	<0,22	<0,22	<0,22	0,30	0,52	0,45	0,37	<2,82
Cobre	mg/m ²	<0,22	<0,22	<0,22	<0,22	<0,22	<0,22	<0,22	<0,22	<1,76
Plomo	mg/m ²	<0,15	<0,15	<0,15	0,30	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<1,35
Níquel	mg/m ²	<0,22	<0,22	<0,22	<0,22	<0,22	<0,22	<0,22	<0,22	<1,76
Zinc	mg/m ²	<0,75	<0,75	<0,75	<0,75	<0,75	<0,75	<0,75	<0,75	<6
Conductividad	μS/cm	220	70	150	100	180	100	120	210	
pH		11	10,6	10,9	10,8	11,1	10	10,3	11,3	
Cloruro	mg/m ²	<299	<299	<299	<299	<299	<299	598	<299	<2691
Fluoruro	mg/m ²	22,4	<7,5	7,5	<7,5	<7,5	7,5	14,9	14,9	<89,7

A partir de los resultados puede deducirse que, excepto para el fluoruro, no ha tenido lugar lixiviación medible en comparación con la mezcla de referencia. Sin embargo, la lixiviación de fluoruro es tan pequeña que no provoca problemas desde un punto de vista medioambiental-higiénico.

5 Pruebas de aglutinación

Esta prueba también se realizó partiendo de una mezcla de escorias de acero trituradas que se han hecho pasar a lo largo de un potente imán y de las que se ha separado por tamizado el fragmento no magnético de 4-16 mm.

La prueba se ha realizado sobre la base de the Dutch Draft Standard.

10 NEN 5944: Materiales aditivos para hormigón. Determinación de la influencia del extracto de material aditivo sobre el tiempo de aglutinación,

incluyendo

EN 196-3: Determinación de la consistencia normal sobre la referencia (2 veces)

EN 196-3: Determinación del tiempo de aglutinación (2 veces sobre el extracto y la referencia y sobre 2 tipos de cemento)

15 El patrón NEN 5944 describe el método para determinar la influencia sobre el tiempo de aglutinación mediante el extracto de material aditivo para hormigón, a saber las escorias.

20 Para ello, la aglutinación del cemento con el extracto del material aditivo se compara con la aglutinación de cemento con agua de producción normal, en este caso agua del grifo. El extracto del material aditivo se obtiene poniendo en contacto la muestra de escorias durante 3 horas con el agua de producción y retirando el extracto posteriormente mediante filtración. El tipo de cemento puede tener una influencia sobre la determinación.

Una suspensión de cemento de consistencia normalizada tiene una cierta resistencia contra la penetración de una sonda normalizada de 300 g con el aparato de Vicat. El procedimiento ha de llevarse a cabo a aproximadamente 20 °C y una humedad relativa de al menos 65 %. La cantidad de agua necesaria para alcanzar esta resistencia se determina realizando medidas sobre pastas de cemento que tienen diferentes contenidos de humedad.

25 La determinación del tiempo de aglutinación de acuerdo con EN 196-3 se realiza con una aguja normalizada de 300 g con el aparato de Vicat. El proceso ha de llevarse a cabo a aproximadamente 20 °C y una humedad relativa de al menos 90 %.

La determinación del tiempo de aglutinación se lleva a cabo sobre pastas de cemento con una cantidad de agua igual a la pasta de cemento con agua de producción de consistencia normalizada. El comienzo de la aglutinación es

ES 2 269 295 T5

el momento en el que la aguja permanece clavada a 4 mm del fondo de la suspensión de cemento de 40 mm de grosor, considerándose que la aglutinación se termina en el momento en el que la aguja ya no penetra más en la suspensión de cemento (penetración <0,5 mm).

La prueba se lleva a cabo dos veces con dos cementos.

- 5 CEM 42.5 R (cemento Portland)
CEM II/B-M 32.5 (cemento compuesto Portland con cenizas volantes).

La consistencia normalizada de cemento de referencia se determinó con agua del grifo.

CEM I 42.5 R	500 g	133,5 g de agua
CEM II/B-M 32.5	500 g	132,0 g de agua

- 10 Los resultados de la prueba se muestran en la Tabla VI posteriormente.

Tabla VI: Resultados de la prueba de aglutinación

minutos	150	165	180	195	210	225	240	255	270	285	300	315	330	345	360
CEM I 42.5 R ref							0,0	10,0	17,0	23,0	31,0	31,0	38,5		
CEM I 42.5 R*					0,0	3,0	8,0	21,5	29,5	34,0	37,0	38,5			
CEM II B-M 32.5 ref						0,0	3,5	9,0	11,0	14,0	16,5	20,0	29,5	30,0	34,5
CEM II B-M 32.5*				0,0	1,5	1,0	3,5	9,5	14,0	16,0	20,5	22,0	28,5	31,5	
ref: suspensión de cemento de referencia con agua del grifo como agua de producción.															
*: suspensión de cemento con extracto de las escorias de acero inoxidable como agua de producción															

- 15 Puesto que el tipo de cemento puede tener influencia sobre el efecto en la aglutinación por el extracto del material aditivo, se hace uso de los dos cementos más comunes. El cemento CEM II-B-M-32.5 comprende un cierto porcentaje de cenizas volantes.

- 20 La aglutinación del cemento con extractos de las escorias de acero inoxidable trituradas se comporta uniformemente y algo más rápido (para cemento CEM I 42.5 R) que la aglutinación con el cemento de referencia. Puede concluirse a partir de esto que las escorias de acero inoxidable trituradas muestran propiedades hidráulicamente aglutinantes por sí mismas y que las escorias finamente pulverizadas pueden usarse, igual que las cenizas volantes, como aditivos para la construcción de un cemento compuesto o incluso como agente hidráulicamente aglutinante valioso para elaborar hormigón o para elaborar capas de endurecimiento, entre otras cosas, en la construcción de carreteras.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para procesar escorias de acero que contienen al menos óxido de calcio, dióxido de silicio, óxido de hierro y óxido de cromo, en el que las escorias de acero se trituran en partículas y en el que estas escorias de acero trituradas se usan para producir una masa que retiene la conformación que contiene las partículas de las escorias de acero en un estado aglutinado, **caracterizado por que** se hace uso de escorias de acero inoxidable que contienen además óxido de níquel y **por que**, antes de producir dicha masa que retiene la conformación, las escorias de acero inoxidable se someten opcionalmente a una etapa de separación en la que fragmentos mayores, que tienen un diámetro mayor que al menos 60 mm, se retiran de las mismas, después de esta etapa de separación opcional las escorias de acero inoxidable se trituran en partículas que tienen un tamaño de entre 0 y x mm, donde x es un valor menor que o igual a 60, las escorias de acero trituradas se ponen en contacto con agua durante un período de al menos 3 semanas hasta que su contenido de cal libre comprenda 0,1 % en peso o menos y las escorias, que se usan para producir la masa que retiene la conformación, se embeben en una matriz endurecible para producir dicha masa que retiene la conformación, en caso de que todos los fragmentos de las escorias de acero inoxidable que tienen un diámetro mayor que 60 mm se hayan retirado de las mismas durante dicha etapa de separación opcional, las escorias de acero inoxidable se trituran durante dicha etapa de trituración en partículas que tienen un tamaño de entre 0 y x mm, donde x es un valor menor que 60.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** las escorias de acero inoxidable se trituran en partículas que tienen un tamaño de entre 0 y x mm, donde x es un valor mayor que 10, y las escorias, que se usan para producir la masa que retiene la conformación, comprenden al menos una fracción de las escorias trituradas con partículas que tienen un tamaño mayor que 10 mm.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** las escorias de acero inoxidable se trituran en partículas que tienen un tamaño de entre 0 y x mm, donde x es un valor menor que o igual a 30, en particular menor que o igual a 20 mm.
4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** dicha matriz endurecible se elabora por medio de un agente hidráulicamente aglutinante, en particular cemento y/o cenizas volantes.
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** se prepara hormigón con las escorias de acero trituradas, agua y cemento y además con arena y/o un granulado, en particular grava o piedra caliza triturada.
6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** las escorias de acero inoxidable se muelen de tal manera que las escorias de acero trituradas comprenden una fracción fina, que tiene un tamaño de partícula de entre 0 y 3, 4 o 5 mm, fracción fina que se usa como arena para preparar dicho hormigón.
7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** las escorias de acero inoxidable se muelen de tal manera que las escorias de acero trituradas comprenden una fracción fina, que tiene un tamaño de partícula de entre 0 y 4 mm, y una fracción más gruesa, que tiene un tamaño de partícula mayor que 4 mm, formando la fracción fina y la más gruesa un granulado mixto hidráulico que se pone en contacto con agua para formar dicha masa que retiene la conformación.
8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** las escorias de acero inoxidable se muelen de tal manera que las escorias de acero trituradas están compuestas al menos parcialmente por una fracción fina que tiene un tamaño de grano de 0-4 mm, fracción fina que se separa por tamizado y se mezcla con un granulado más grueso a fin de formar un granulado mixto hidráulico.
9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** dicho granulado más grueso comprende una fracción más gruesa de las escorias de acero trituradas.
10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, **caracterizado por que** dicho granulado más grueso comprende un granulado pétreo, en particular hormigón y/o caucho pétreo o materias primas naturales tales como grava, piedra caliza triturada y piedra arenisca.
11. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** se hace uso de asfalto como dicha matriz endurecible.
12. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** se hace uso de un material sintético, en particular de plástico residual, como dicha matriz endurecible.
13. Un proceso de acuerdo la reivindicación 1, **caracterizado por que** al menos una porción de las escorias de acero trituradas se pulveriza como una materia prima pulverulenta para la preparación de cemento, mezclándose las

escorias de acero pulverizadas en particular con cemento para producir un cemento compuesto.

14. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** las escorias de acero inoxidable se trituran hasta dicho tamaño de partícula por medio de un fragmentador de percusión.

5 15. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado por que** restos metálicos que todavía están presentes en las escorias de acero trituradas hasta dicho tamaño de partícula se reciclan de las mismas.