

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 449**

51 Int. Cl.:
C08K 3/00 (2006.01)
C08L 61/06 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)
C09C 3/00 (2006.01)
C08J 3/21 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10168016 .3**
96 Fecha de presentación: **30.06.2010**
97 Número de publicación de la solicitud: **2270084**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2011**

54 Título: **Granulado y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:
30.06.2009 DE 102009027364

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.04.2012

73 Titular/es:
Hüttenes-Albertus Chemische-Werke GmbH
Wiesenstrasse 23-64
40549 Düsseldorf

72 Inventor/es:
Fourberg, Christian;
Beck, Erhard y
Ladegourdie, Gerard

74 Agente/Representante:
Roeb Díaz-Álvarez, María

ES 2 379 449 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

Granulado y procedimiento para su preparación

- 5 La presente invención se refiere a un granulado en el que menos del 10% en peso de las partículas del granulado, respecto a la cantidad total del granulado, tiene un tamaño de partícula inferior a 1 mm, en que el granulado comprende un aglutinante endurecido que contiene una resina fenólica y una carga inorgánica particulada ligada por el aglutinante, en que al menos el 10% en peso de las partículas de la carga ligada, respecto a la cantidad total de la carga ligada, tiene un tamaño de partícula inferior a 1 mm. La invención se refiere además a un procedimiento para
10 la preparación de un granulado semejante. Los granulados mencionados anteriormente pueden usarse según la invención, por ejemplo, como escorificadores, acondicionadores de escoria o fundentes.

En la industria se generan grandes cantidades de desechos inorgánicos, por ejemplo en forma de desechos industriales minerales. Estos desechos deben tratarse y reutilizarse o eliminarse. Por razones de coste, en general
15 se prefiere una reutilización, incluido un tratamiento eventualmente necesario. Sin embargo, una parte de estos desechos se genera en forma de partículas muy finas. Con frecuencia, el tratamiento, el procesamiento y la utilización posteriores de tales desechos inorgánicos se ven dificultados porque estos pueden contener partículas de tamaño muy pequeño que conducen a una producción de polvo considerable durante el procesamiento, de modo que a menudo es difícil mantener las cantidades de polvo dentro de los límites aceptables para la salud y cumplir las
20 normativas y leyes de protección laboral vigentes. La consecuencia puede ser la aparición de silicosis y otras enfermedades, en particular enfermedades pulmonares. En este sentido tiene especial importancia la proporción de polvo fino que puede penetrar en el pulmón con tamaños de partícula inferiores a 5 µm y la proporción de cuarzo silicógeno del polvo.

25 Estos desechos inorgánicos de grano fino pueden ser, por ejemplo, la proporción de grano fino de los materiales refractarios de desconchado, la proporción de grano fino de los residuos de la trituración de materiales refractarios de desconchado, los residuos de filtros de polvo o los polvos residuales de procesos, en particular, polvos minerales. A continuación, se describe la invención en particular en cuanto al tratamiento y la reutilización de la proporción de grano fino de los residuos de la trituración de materiales refractarios de desconchado. Sin embargo, la invención no
30 se limita a tales formas de realización.

En el ámbito de los refractarios, en particular en la industria del hierro y el acero, la industria del vidrio, la industria de la cal y el cemento o la industria de los metales no féreos y en particular en las fundiciones y acerías se generan grandes cantidades de materiales refractarios de desconchado, por ejemplo, en forma del desconchado de cucharas o el desconchado de hornos. Con frecuencia, estos materiales refractarios de desconchado y otros desechos
35 inorgánicos contienen adiciones indeseadas o nocivas en forma de ácidos, lejías, disolventes, metales pesados, sustancias tóxicas y/u otras impurezas. Una parte de estos materiales refractarios de desconchado u otros desechos inorgánicos pueden reutilizarse después de su procesamiento. Sin embargo, otra parte de los materiales refractarios de desconchado u otros desechos inorgánicos, en particular la proporción de grano fino, o bien la proporción de
40 grano fino que se produce en el procesamiento, en particular en la trituración de materiales refractarios de desconchado u otros desechos inorgánicos, debe eliminarse, en la mayoría de los casos con un coste considerable.

De hecho, una reutilización de los residuos de trituración de grano fino, en particular de los residuos de la molienda de materiales refractarios de desconchado como, por ejemplo, los residuos de grano fino de la trituración del
45 desconchado de cucharas o de hornos (de fundiciones) contaminados con metales, en particular con metales pesados, sería posible en la industria de los refractarios según nuestro conocimiento. Esto es válido en particular en los casos en los que las materias primas usadas como escorificadores, acondicionadores de escoria y fundentes tienen composiciones muy similares a las de estos residuos de grano fino de la trituración de materiales refractarios de desconchado y además, de todas formas, entran en contacto con metales y metales pesados. Sin embargo, en
50 este caso tampoco se desean las partículas pequeñas ni muy pequeñas, ya que los escorificadores y los acondicionadores de escorias, así como los fundentes están sometidos a las corrientes de gas que existen los altos hornos y en otros procedimientos de fundición, que podrían arrastrar las partículas pequeñas de dichos residuos de la trituración de materiales refractarios de desconchado. Esto podría conducir a una sobrecarga de los sistemas de purificación de los gases de escape y además alteraría la composición del escorificador, acondicionador de escoria y
55 fundente, de modo que ya no sería posible un proceso controlado.

Las resinas fenólicas son resinas artificiales que se obtienen por condensación de fenoles y aldehídos y, dado el caso, otros componentes. El uso de aglutinantes que contienen resinas fenólicas para una multitud de aplicaciones se conoce desde hace tiempo. Véase, por ejemplo, "Phenolic Resins" Andre Knop, Louis A. Pilato, páginas 156 a

306. El uso de aglutinantes que contienen resinas fenólicas para el ligado de cargas inorgánicas particuladas, por ejemplo para el ligado de arena y materiales similares para la preparación de moldes en la técnica de fundición, también se describe, por ejemplo, en "Phenolic Resins" Andre Knop, Louis A. Pilato, páginas 256 a 267.

5 Se conocen ciertos granulados que además de cargas inorgánicas contienen resinas fenólicas endurecibles sin endurecer. El documento EP 0038292 B2 describe la preparación de mezclas secas y sueltas a partir de resinas artificiales polimerizables líquidas, cargas minerales y silicato de calcio cristalino sintético. En ese documento se menciona también el uso de resinas fenólicas. En algunos ejemplos se preparan granulados que contienen resinas fenólicas. En ese documento también se dan a conocer resinas fenólicas como adecuadas. Sin embargo, los
10 granulados preparados en ese documento contienen las resinas artificiales en estado no endurecido. Según el documento EP 0038292 B2, es imprescindible el uso de silicato de calcio cristalino sintético. El documento EP 0376884 A2 da a conocer un granulado suelto que contiene una carga inorgánica u orgánica y un aglutinante con una resina fenólica. Este granulado contiene también un aglutinante sin endurecer. La preparación de los granulados tiene lugar en un procedimiento de lecho fluidizado. Los granulados se emplean preferentemente como polvo de
15 moldeo o de recubrimiento para el recubrimiento de componentes eléctricos o electrónicos. Dado que en los granulados descritos, las resinas fenólicas no están en estado endurecido, su capacidad de almacenamiento es limitada.

El documento SU 1678640 A1 se refiere a un procedimiento para la preparación de resinas fenólicas granuladas
20 rellenas de vidrio con el uso de desechos de materiales reforzados con vidrio.

El documento JP 2006 083320 da a conocer una masa de moldeo de resina fenólica que comprende una resina fenólica del tipo novolaca y óxido de magnesio.

25 El documento DE 4142251 A1 se refiere a un procedimiento de reciclado mediante el que plásticos duroplásticos sin reforzar con fibras se procesan para obtener masas de moldeo duroplásticas que pueden moldearse en procedimientos de fundición inyectada o de moldeo a presión para producir nuevos objetos de plástico.

El documento DE 2656866 se refiere a un procedimiento para la preparación de una masa de moldeo o compresión
30 que contiene una resina fenólica del tipo novolaca, granulada y endurecible por calor, que no tiene tendencia a producir polvo y que puede procesarse para producir piezas prefabricadas por el procedimiento de fundición inyectada.

El documento SU 1310411 da a conocer una masa de moldeo que comprende una resina fenólica del tipo novolaca,
35 además de una mezcla de greda y desechos de la producción de cemento de asbesto como carga.

El documento US 2005/0019574 A1 se refiere a un material particulado tratado con un elástomero termoplástico y a su preparación. Este material puede emplearse como agente de apoyo para agujeros de perforación, relleno de
40 grava o como arena de fundición para moldes y machos.

El documento GB 1206339 se refiere a un material de fricción para pastillas de freno.

El documento 2734930 se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos de resinas fenólicas del tipo novolaca, especialmente adecuadas para la fundición inyectada y ello en forma de granulado fluido con poca
45 tendencia a la producción del polvo.

En el documento WO 94/29381 se dan conocer formas de moldeo sin asbesto a base de resinas de fenol y formaldehído que se preparan mediante un procedimiento de turbomezclado con adición de agua y calentamiento a 100°C. Las masas de moldeo se componen del 20 al 30% en peso de resina del tipo novolaca, fibras de vidrio cortas
50 y fibras de vidrio largas que suponen conjuntamente aproximadamente el 30% en peso y cargas. Las altas proporciones de resina fenólica usadas y el calentamiento a 100°C hacen que el procedimiento sea comparativamente poco económico para la granulación de grandes cantidades de cargas, en particular de desechos.

El objetivo general de la presente invención fue hacer posible la reutilización de desechos inorgánicos que contienen
55 partículas de tamaño pequeño o muy pequeño. Un objetivo especial de la presente invención fue hacer posible la reutilización de residuos de grano fino de la trituración de materiales refractarios de desconchado, en particular del desconchado de cucharas o de hornos. En particular, un objetivo de la presente invención fue hacer posible la reutilización de residuos de grano fino de la trituración de materiales refractarios de desconchado procedentes de trituradoras de mandíbulas, molinos de mineral y mecanismos de molienda. Asimismo, el objetivo de la presente

invención fue hacer posible la reutilización de desechos inorgánicos que contienen partículas de tamaño pequeño o muy pequeño por medio de un procedimiento de procesamiento económico. Otro objetivo de la presente invención fue tratar desechos inorgánicos que contienen partículas de tamaño pequeño o muy pequeño de tal manera que sea posible su reutilización sin riesgo o con un riesgo mínimo para la salud.

5

Este objetivo se consigue según la invención mediante un granulado en el que menos del 10% en peso de las partículas del granulado, respecto a la cantidad total del granulado, tiene un tamaño de partícula inferior a 1 mm, en que el granulado comprende un aglutinante endurecido que contiene una resina fenólica y una carga inorgánica particulada ligada por el aglutinante, en que al menos el 10% en peso de las partículas de la carga ligada, respecto a la cantidad total de la carga ligada, tiene un tamaño de partícula inferior a 1 mm.

10

A este respecto, una carga inorgánica particulada es un material sólido que se compone esencialmente, aunque al menos en el 50% en peso, preferentemente en más del 95% en peso, con preferencia especial en más del 98% en peso y con preferencia muy especial en más del 99% en peso, de sólidos inorgánicos. A este respecto, se prefiere que no más del 5% en peso, con preferencia especial no más del 2% en peso, con preferencia muy especial no más del 1% en peso y con la máxima preferencia no más del 0,1% en peso, respecto a la cantidad total de la carga inorgánica particulada, sea soluble en agua. La determinación de la proporción de componentes solubles en agua se realiza según la norma DIN EN 38414-S4 (determinación de la lixiviabilidad con agua).

15

En la industria hay una gran necesidad de reprocesar los desechos inorgánicos y en particular los residuos de su trituración de manera lucrativa, en lugar de eliminarlos con altos costes. El granulado de la presente invención permite el reciclado de los residuos de la trituración de desechos inorgánicos y su empleo en la industria de los refractarios, en la industria de la construcción o en otras industrias. A continuación se describe la presente invención, en particular en cuanto a la reutilización del desconchado de cucharas y de hornos y en particular de los residuos de su trituración. Sin embargo, no se limita a estas formas de realización. Se prefiere muy especialmente un granulado como se describe anteriormente, en el que la carga inorgánica particulada comprende desechos inorgánicos. En este caso, de nuevo se prefieren como desechos inorgánicos los residuos de la trituración de materiales refractarios de desconchado de la industria del hierro y el acero, la industria del vidrio, la industria de la cal y el cemento o la industria de los metales no féreos. Se conocen numerosas máquinas y recursos para la trituración de materiales sólidos. Como ejemplos, en este documento se mencionan solamente molinos y trituradoras, en particular trituradoras de mandíbulas. En general, el objetivo de la trituración de materiales sólidos es la preparación de materiales sólidos particulados o de mezclas de materiales sólidos particulados que tienen tamaños de partícula menores que material de partida. En general, las partículas producidas en la trituración deben tener en lo posible un tamaño prefijado uniforme o su tamaño debe estar en un intervalo de tamaños de partícula prefijado. En general, las partículas que después de un proceso de trituración todavía tienen un tamaño mayor que el tamaño de partícula prefijado vuelven a someterse a un proceso de trituración. Las partículas que después de un proceso de trituración tienen un tamaño menor que el tamaño de partícula deseado y que sin un procesamiento posterior no pueden utilizarse de otra manera, forman el residuo de la trituración.

20

25

30

35

La presente invención se refiere en particular a un granulado según la invención como se describe anteriormente, en el que la carga inorgánica particulada contiene residuos de la trituración del desconchado de cucharas o de hornos. A este respecto se prefiere de nuevo especialmente un granulado según la invención como se describe anteriormente, en el que la carga inorgánica particulada se compone al menos en el 40% en peso, respecto al peso total de la carga inorgánica particulada, de residuos de trituración, en particular de residuos de la trituración del desconchado de cucharas y de hornos, producidos en la trituración con una trituradora de mandíbulas o por molienda.

40

45

Los óxidos metálicos están presentes en gran proporción en los desechos inorgánicos generados en la industria. Por lo general, no son solubles en agua y, por lo tanto, solamente pueden tratarse o reutilizarse con gran dificultad. Con frecuencia, su proporción de partículas pequeñas y muy pequeñas (proporción de polvo fino) es nociva para la salud humana (por ejemplo, silicosis, asbestosis) y, por lo tanto, hay una necesidad especial de reciclar en forma de granulados los óxidos metálicos, en particular los desechos inorgánicos que contienen óxidos metálicos con una elevada proporción de polvo fino. A este respecto, se prefiere por lo tanto un granulado como se describe anteriormente, en el que al menos el 50% en peso, preferentemente al menos el 70% en peso y con preferencia especial al menos el 80% en peso de la carga inorgánica particulada (que preferentemente está en forma de los residuos de trituración indicados) se compone de uno o varios óxidos metálicos. A este respecto, la composición de la carga se determina por análisis de fluorescencia de rayos X.

50

55

Se prefiere un granulado como se describe anteriormente, en el que la carga inorgánica se elige del grupo

- compuesto por vidrio, cuarzo, minerales de arcilla, feldespatos, silicatos, carbonatos, polvos de roca, arcillas o arcillas hidratadas, óxidos, carbono, carburos, sulfatos, materiales dolomíticos o magnesíticos y sus mezclas, que pueden ser materiales sintéticos o naturales. Algunos ejemplos son: polvo de cuarzo, mica, talco, asbesto, polvo de pizarra, caolín, wollastonita, polvo de greda, dolomita, carbonato de magnesio, yeso, barita, dióxido de silicio, óxido de aluminio, bentonita, aerosol de ácido silícico, litopón, óxido de magnesio, dióxido de titanio, hollín, grafito, óxidos metálicos, polvo de vidrio, perlas de vidrio, fibras de vidrio, sulfuro de cinc, óxido de circonio, carburo de silicio, cristobalita o sus mezclas. Se prefieren sobre todo óxido de aluminio, óxido de magnesio y óxido de silicio y las mezclas que los contienen.
- 10 Se prefiere igualmente un granulado como se describe anteriormente, que comprende un óxido metálico elegido de la lista compuesta por Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO , Fe_2O_3 , ZrO_2 y sus mezclas o que se compone esencial o totalmente de estos. Por su baja tendencia a reaccionar, su buena disponibilidad y su bajo precio, MgO , Al_2O_3 , CaO y SiO_2 se usan de manera especialmente frecuente en la industria y por lo tanto se generan como desechos de manera especialmente frecuente. En la industria de los refractarios se usan MgO y Al_2O_3 de manera especialmente frecuente a causa de sus elevados puntos de fusión. El SiO_2 se funde ya a una temperatura de 1.713°C y por lo tanto es inadecuado para algunas aplicaciones en el ámbito de los refractarios. Sin embargo, está presente con frecuencia en los desechos de la industria del vidrio, en particular en el desconchado de hornos o de cucharas de esta y en otros desechos industriales. Por lo tanto, se prefiere especialmente un granulado como se describe anteriormente, que comprende un óxido metálico elegido de la lista compuesta por MgO , Al_2O_3 , CaO y SiO_2 y sus mezclas o que se compone esencial o totalmente de estos.

- Al_2O_3 y MgO son adecuados para su reutilización como escorificadores y/o acondicionadores de escoria en la industria de los refractarios. Se usan frecuentemente como materiales para revestimientos de hornos y cucharas en la industria de los refractarios y también se producen como desechos en otras industrias. A causa de sus ventajosas propiedades, como por ejemplo sus elevados puntos de fusión y su capacidad de absorción para componentes de la escoria se emplean también preferentemente como escorificadores y/o acondicionadores de escoria en la industria de los refractarios. En ello, los escorificadores y/o acondicionadores de escoria no han de cumplir demasiados requisitos en cuanto a la pureza. Por lo tanto, la contaminación con metales pesados de un material para reciclar como escorificador y/o acondicionador de escoria no supone en general ningún problema, ya que precisamente la tarea de los escorificadores y/o acondicionadores de escoria es absorber metales pesados y otras impurezas del caldo o bien entrar en contacto con estos (los acondicionadores de escoria y su uso se describen, por ejemplo en el documento US 6.514.312). En general, en las condiciones en las que se emplean los escorificadores y los acondicionadores de escoria, las impurezas de materiales orgánicos se queman o pirolizan y las sustancias residuales son absorbidas, dado el caso, por el sistema de gases de escape presente ya de por sí. Por lo tanto la reutilización de desechos industriales que contienen Al_2O_3 y MgO como escorificadores y/o acondicionadores de escoria en la industria de los refractarios es especialmente ventajosa.

- Por lo tanto, se prefiere especialmente un granulado según la invención, en el que la carga inorgánica comprende Al_2O_3 o se compone de este y asimismo se prefiere especialmente un granulado según la invención, en el que la carga inorgánica comprende MgO o se compone de este. Al contrario que las sustancias de grano fino de partida (cargas, residuos de la trituración de desconchados de cucharas o de hornos), estos granulados pueden tener muchos usos en la industria. Por lo tanto, los desconchados de cucharas o de hornos y en particular los residuos de su trituración no tienen que eliminarse con costes considerables.

- 45 Sin embargo, en general, el Al_2O_3 preferido especialmente como carga solamente confiere al granulado según la invención las propiedades necesarias para su uso como escorificador cuando la cantidad de Al_2O_3 en el granulado es suficientemente alta. Normalmente, además de la carga, los granulados según la invención contienen esencialmente el aglutinante orgánico que, por lo general, al usar el granulado como escorificador y/o acondicionador de escoria en la industria de los refractarios, se quema y/o descompone a excepción de un escaso residuo. Por lo tanto, en general es suficiente que la proporción de Al_2O_3 en la carga sea de al menos el 80% en peso, respecto a la cantidad total de la carga. Por lo tanto, se prefiere un granulado según la invención como se describe anteriormente, en el que la carga inorgánica comprende al menos el 80% en peso de Al_2O_3 , respecto a la cantidad total de la carga.
- 55 Sin embargo, para aplicaciones especiales puede ser necesario añadir otros componentes al granulado además de la carga, que no se descompongan o eliminen en las condiciones de empleo como escorificador y/o acondicionador de escoria. Estas adiciones pueden ser, por ejemplo, aglutinantes inorgánicos adicionales, áridos y/o fundentes. Estos últimos pueden incorporarse, por ejemplo, en forma de iones de metal alcalinotérreo u otros iones metálicos como componente de la resina fenólica o como componente adicional. Para mantener en estos casos la aptitud del

granulado como escorificador y/o acondicionador de escoria, la proporción de Al_2O_3 debe ser suficientemente alta, según las circunstancias, para constituir al menos el 80% en peso, respecto a la cantidad total de granulado. Por lo tanto, se prefiere muy especialmente un granulado según la invención como se describe anteriormente, en que el granulado comprende al menos el 80% en peso de Al_2O_3 , respecto a la cantidad total de granulado.

5

Con frecuencia, el desconchado de cucharas y de hornos es una mezcla de distintos óxidos y pequeñas proporciones de metales y metales pesados que contiene Al_2O_3 , en que la proporción de Al_2O_3 es frecuentemente superior al 50%. Sin embargo, con frecuencia los desechos industriales como el desconchado de cucharas y de hornos contienen una proporción de Al_2O_3 inferior al 80% en peso. Estos desechos industriales se mezclan entonces ventajosamente con una cantidad adicional de Al_2O_3 tal que la proporción de Al_2O_3 en la mezcla sea superior al 80% en peso. Por lo tanto, se prefiere muy especialmente un granulado en el que la carga comprende una mezcla de (i) residuos de la trituración del desconchado de cucharas y de hornos que contienen Al_2O_3 y (ii) Al_2O_3 adicional.

10

En los caldos de acero se emplean sales de potasio y de sodio como fundentes. Por lo tanto, los granulados con una alta proporción de potasio y/o sodio pueden actuar en la fabricación de acero o en los caldos de acero a la vez como escorificadores, acondicionadores de escoria y fundentes. También se prefiere un granulado como se describe anteriormente y en particular como se señala anteriormente como preferido, en que el granulado contiene iones de potasio y/o iones de sodio.

15

Se prefiere especialmente un granulado como se describe anteriormente, en el que la carga comprende uno o varios de los desechos inorgánicos elegidos del grupo compuesto por desechos de corindón, otros productos de desecho que contienen Al_2O_3 , polvos de filtros, dado el caso desechos de fundiciones triturados (como en particular el desconchado de cucharas o de hornos triturado), residuos de arenas de limpieza y de chorreado, escorias, arena fina, polvo del gas del tragante o sus mezclas, o se compone de estos. En ello, los materiales mencionados se encuentran, dado el caso, en forma triturada y en particular como residuos de trituración. Se prefiere como carga un material sólido en forma de polvo (residuo de trituración) que contiene Al_2O_3 y SiO_2 como componentes minerales principales y cuyas partículas tienen un tamaño medio inferior a 20 μm , en general inferior a 5 μm . Una carga tal puede contener también carbono además de los componentes minerales. Se prefiere como carga también un material sólido en forma de polvo (residuo de trituración) que contiene Al_2O_3 como componente principal. Preferentemente, una carga semejante contiene más del 80% en peso, con frecuencia más del 90% en peso de Al_2O_3 y sus partículas tienen preferentemente un tamaño medio inferior a 20 μm , en general inferior a 5 μm . Se prefiere como carga también un material sólido en forma de polvo (residuo de trituración) que contiene MgO como componente mineral principal y cuyas partículas tienen un tamaño medio inferior a 50 μm , en general inferior a 10 μm . Preferentemente, una carga tal contiene también carbono además de los componentes minerales.

20

Se prefiere especialmente un granulado como se describe anteriormente, en el que la carga comprende uno o varios desechos inorgánicos elegidos del grupo compuesto por polvos minerales, así como el desconchado de cucharas o de hornos (dado el caso en forma triturada y en particular en forma de residuos de trituración) o se compone de estos.

25

Estos materiales que pueden emplearse como cargas se generan en grandes cantidades en la industria de los refractarios y, debido a su composición, son adecuados para su reutilización en la industria de los refractarios. Sin embargo, una gran cantidad de partículas con diámetros inferiores a 1 mm o bien 0,1 mm (polvo, polvo fino) los hace frecuentemente inadecuados para su uso como escorificadores, acondicionadores de escoria o fundentes. No obstante, los granulados según la presente invención son adecuados preferentemente para tales usos.

30

Se prefiere igualmente un granulado como se describe anteriormente, en particular, como se señala anteriormente como preferido, en el que al menos el 20% en peso, preferentemente al menos el 40% en peso y con preferencia especial, al menos el 50% en peso de las partículas de la carga inorgánica particulada tiene un tamaño de partícula inferior a 1 mm, preferentemente inferior a 0,1 mm.

35

De especial importancia es un granulado según la invención como se describe anteriormente, en particular como se señala anteriormente como preferido especialmente, en el que al menos el 5% en peso, preferentemente al menos el 10% en peso, con preferencia especial al menos el 20% en peso y con preferencia muy especial al menos el 50% en peso de las partículas de la carga inorgánica particulada tiene un tamaño de partícula inferior a 0,01 mm. Tales tamaños de partícula corresponden a los tamaños de partícula de los polvos finos y las correspondientes partículas en estado no ligado son, como partículas que pueden penetrar en el pulmón, especialmente nocivas para la salud. De especial relevancia es un granulado como se describe anteriormente, en el que al menos el 20% en peso, preferentemente al menos el 40% en peso y con preferencia especial al menos en 50% en peso de las partículas de

40

45

50

la carga tiene un tamaño de partícula inferior a 5 µm. A este respecto, el análisis del tamaño de las partículas de la carga se realiza mediante el microscopio electrónico de barrido (MEB). Para ello se miden en cada caso muestras de material que contienen entre 200 y 300 partículas. En cada caso se determina el máximo diámetro visible de cada partícula.

5

Las cargas alcalinas originan problemas especiales porque reaccionan con una gran cantidad de aglutinantes y los inutilizan y de este modo impiden el ligado de las partículas de la carga. Sin embargo, ventajosamente, la presente invención se refiere también a granulados sueltos y estables al almacenamiento que contienen cargas alcalinas. En este sentido, es de especial relevancia un granulado según la invención como se describe anteriormente, en particular como se señala anteriormente como preferido, en el que el pH de una suspensión acuosa al 10% de la carga es alcalino, medido según la norma DIN ISO 787-09. Se prefiere además un granulado como se describe anteriormente, en particular como se señala anteriormente como preferido, en el que la carga es higroscópica. Tales granulados a base de cargas inorgánicas finamente particuladas son asimismo con frecuencia difícilmente manejables, ya que las cargas higroscópicas absorben agua y otros componentes polares del aglutinante y con ello impiden una distribución y adhesión uniformes del aglutinante.

Las resinas fenólicas y, en particular, las resinas de fenol y formaldehído son resinas artificiales que se obtienen por condensación de fenoles con aldehídos y, dado el caso, por modificación de los condensados resultantes. Normalmente, las resinas de fenol y formaldehído se dividen en dos clases de productos, las novolacas (novolacas fenólicas) y los resoles, en función de la relación de cantidades de los reactantes (componente fenólico y aldehído (en particular formaldehído)), las condiciones de reacción y los catalizadores empleados.

A este respecto, las novolacas son oligómeros solubles, fundibles, no autoendurecibles y estables al almacenamiento con masas molares en el intervalo de aproximadamente 500-5.000 g/mol. Se generan regularmente en la condensación de aldehídos, en particular de formaldehído y el componente fenólico en una relación molar de aproximadamente 1:1,25-2, en presencia de catalizadores ácidos. En general, las novolacas carecen de grupos metilol y sus anillos aromáticos están enlazados mediante puentes de metileno. Las novolacas pueden endurecerse por reticulación mediante reticulantes reactivos (endurecedores) (p. ej., hexametilentetraamina, formaldehído, isocianatos como metilendifenilisocianato, epóxidos, etc.) a temperatura elevada. Normalmente, las novolacas son insolubles en agua.

Los resoles son mezclas de hidroximetilfenoles, enlazados mediante puentes de metileno y de éter de metileno. Se preparan generalmente mediante una reacción de condensación con catálisis alcalina y un exceso molar del aldehído. En ello, la condensación se interrumpe para un cierto grado de polimerización. Los resoles son autoendurecibles a través de sus grupos metilol reactivos. Para un bajo grado de condensación, los resoles son líquidos, con distintas viscosidades y en general son solubles en agua y alcoholes. Bajo el efecto del calor o de catalizadores, los resoles pueden transformarse en estructuras altamente reticuladas (resitas). Entonces son sólidos. Con el uso de catalizadores, en general no es necesario un calentamiento del resol para su endurecimiento.

Una clase especial de resinas de fenol y formaldehído son las resinas de éter de bencilo. Las resinas de éter de bencilo son productos de la condensación de un componente fenólico y formaldehído que se obtienen bajo el efecto catalítico de iones metálicos bivalentes, véase para ello el documento US 3.485.797. Generalmente, las resinas de éter de bencilo son insolubles en agua, pero solubles en alcoholes y otros disolventes orgánicos.

Se prefiere un granulado como se describe anteriormente, en el que el aglutinante endurecido que contiene una resina fenólica puede prepararse mediante el endurecimiento de una resina fenólica líquida. Se prefiere además un granulado como se describe anteriormente, en el que el aglutinante endurecido que contiene una resina fenólica puede prepararse mediante el endurecimiento de una resina fenólica miscible con agua (en amplios márgenes) y/o soluble en agua. En este caso se prefiere una resina fenólica cuyo endurecimiento no se altera o no se altera de manera considerable incluso en presencia de grandes cantidades de agua. En particular se prefieren resinas fenólicas que todavía se endurecen en una disolución que contiene el 50% en peso de agua, preferentemente también en una disolución que contiene el 80% en peso de agua, respecto a la cantidad total de la disolución. Además se prefiere un granulado como se describe anteriormente, en particular como se señala anteriormente como preferido, en el que el aglutinante endurecido que contiene una resina fenólica puede prepararse mediante el endurecimiento de una resina fenólica endurecible mediante ésteres de ácidos orgánicos, en particular un resol endurecible mediante ésteres de ácidos orgánicos. Tales resinas fenólicas y ésteres adecuados para el endurecimiento se describen, por ejemplo, en el documento EP 0085512 y en los documentos mencionados en este, EPA 0027333, GB 2059972 A y JP-A 130627/1975. Se prefiere especialmente un granulado como se describe anteriormente y en particular como se señala anteriormente como preferido, en el que el aglutinante endurecido que

contiene una resina fenólica puede prepararse mediante el endurecimiento de una resina fenólica, en particular un resol, líquida, preferentemente líquida y tolerante al agua y con preferencia especial, líquida, tolerante al agua y endurecible mediante ésteres de ácidos orgánicos. Los aglutinantes endurecidos que contienen una resina fenólica mencionados anteriormente pueden prepararse también mediante el endurecimiento de mezclas endurecibles que comprenden las resinas fenólicas endurecibles mencionadas anteriormente. Se prefiere especialmente un granulado como se describe anteriormente, en el que el aglutinante endurecido que contiene una resina fenólica puede prepararse mediante el endurecimiento de una resina fenólica líquida, preferentemente líquida y soluble en agua y con preferencia especial, líquida, soluble en agua y endurecible mediante ésteres de ácidos orgánicos o mediante el endurecimiento de una mezcla que comprende una resina fenólica endurecible semejante. El endurecimiento de una resina fenólica semejante o bien de una mezcla semejante se ha descrito igualmente en el documento EP 0085512.

Se prefiere además un granulado como se describe anteriormente, en el que el aglutinante endurecido que contiene una resina fenólica comprende una resina de fenol y formaldehído endurecida, en particular un resol de fenol y formaldehído endurecido, o se compone de esta.

Al prepararlos, los resoles se obtienen en disoluciones o mezclas que contienen agua y pueden endurecerse también en presencia de grandes cantidades de humedad y sin la adición de calor. Además pueden prepararse y endurecerse en un medio básico y, por lo tanto, son adecuados también para el ligado de cargas básicas. Por lo tanto, se prefiere especialmente un granulado como se describe anteriormente, con preferencia especial como se señala anteriormente como preferido, en el que el aglutinante endurecido que contiene una resina fenólica comprende un resol endurecido o se compone de este.

Se prefiere además un granulado como se describe anteriormente, en particular señalado anteriormente como preferido, en el que el aglutinante endurecido que contiene una resina fenólica comprende una resina de fenol y formaldehído endurecida, en particular un resol de fenol y formaldehído, con una relación molar entre formaldehído y fenol en el intervalo de 1,2:1 a 2,6:1, o se compone de esta.

Tales relaciones molares entre formaldehído y fenol confieren al granulado una alta solidez y a la vez permiten el uso de una pequeña cantidad del aglutinante que contiene la resina de fenol y formaldehído en relación con la cantidad de carga empleada. Esto se cumple especialmente para el uso de resoles.

Asimismo se prefiere un granulado como se describe anteriormente, en el que el aglutinante endurecido que contiene una resina fenólica comprende urea o puede prepararse mediante el endurecimiento de una resina fenólica que comprende urea o preparada con el uso de urea. Se prefiere especialmente un granulado como se describe anteriormente, en particular como se señala anteriormente como preferido, en el que el aglutinante endurecido que contiene una resina fenólica comprende una resina de urea, fenol y formaldehído endurecida o se compone de esta. Los aglutinantes que contienen una resina fenólica y urea confieren a la carga ligada frecuentemente mayor solidez que la forma de realización sin urea. La urea puede servir también, en cierta medida, para ajustar o tamponar el pH del aglutinante. Se prefiere un granulado como se describe anteriormente, en el que el aglutinante endurecido que contiene una resina fenólica contiene el 5% en peso o menos de urea, respecto a la cantidad total del aglutinante endurecido que contiene una resina fenólica.

Sin embargo, con frecuencia los aglutinantes que contienen urea no son apreciados en las fundiciones de hierro y acero porque pueden conducir a una coloración grisácea o a la formación de "agujeros de alfiler" en el hierro y el acero. El nitrógeno puede reaccionar también con otros metales, como por ejemplo titanio. Por lo tanto, la aptitud de los aglutinantes que contienen urea para el uso correspondiente debe comprobarse en cada caso.

Asimismo se prefiere un granulado según la invención como se describe anteriormente, en que el granulado tiene un tamaño de partícula medio de al menos 2 mm, preferentemente de al menos 3 mm. Asimismo se prefiere un granulado como se describe anteriormente, en que el granulado tiene un valor d_{50} de 5 mm. Se prefiere además un granulado como se describe anteriormente y en particular como se señala anteriormente como preferido, en que el granulado tiene un valor d_{50} de 5 mm, un valor d_{10} de 2 mm y un valor d_{90} de 8 mm. Los valores d_{50} , d_{90} y d_{10} del tamaño de partícula se determinan mediante análisis de MEB.

Como se describe anteriormente, las partículas de pequeño diámetro causan perjuicios para la salud. Al usar el granulado como escorificador, acondicionador de escoria o fundente, las partículas con un tamaño inferior a 1 mm son arrastradas fácilmente por las fuertes corrientes de gas presentes en el alto horno, lo que de este modo puede conducir a un cambio de la composición del granulado. Esto último es el caso, en particular, cuando las partes de grano fino y las partes de grano grueso del granulado tienen una composición química diferente. Sin embargo,

cuando la composición química del granulado cambia durante el uso, frecuentemente ya no es posible un uso preciso y controlado. Además, las partículas de un tamaño inferior a 1 mm pueden segregarse de las partículas mayores durante el almacenamiento o el transporte y con ello causar una composición no homogénea del granulado. Cuando se usan granulados con diámetros de partícula mayores que contienen aglutinantes orgánicos, los aglutinantes no son arrastrados por las fuertes corrientes de gas al aplicarlos al caldo. Cuando los aglutinantes se queman o pirolizan por el calor, las partículas de carga que contienen se sueldan con el caldo, la escoria o con otros componentes del granulado, de modo que solamente una proporción muy pequeña de la carga contenida en el granulado es arrastrada.

- 10 Por lo tanto, se prefiere especialmente un granulado como se describe anteriormente, en particular como se señala anteriormente como preferido, en el que como máximo el 5% en peso, preferentemente como máximo el 2% en peso y con preferencia especial como máximo el 1% de las partículas del granulado, respecto a la cantidad total de granulado, tiene un tamaño de partícula inferior a 1 mm. Estas pequeñas proporciones de partículas de pequeño diámetro permiten el uso posterior del granulado sin la producción de polvo nocivo, sin alteraciones perturbadoras de la composición en las corrientes de gas y sin segregaciones perturbadoras de las partículas de distinto tamaño entre sí.

Se prefiere además un granulado como se describe anteriormente, en que el granulado comprende agua. El agua en el granulado según la invención puede servir para ligar la parte todavía remanente de partículas de tamaños especialmente pequeños y evitar la producción de polvo. Además, muchas de las cargas que se generan como desechos inorgánicos contienen restos de agua procedentes del procesamiento industrial o de agua de lluvia incorporada durante el almacenamiento. Estas cargas pueden estar incluidas en el presente granulado junto con su contenido de agua. Esto hace innecesario un secado costoso de las cargas.

- 25 Se prefiere muy especialmente un granulado como se describe anteriormente, en particular como se señala anteriormente como preferido, en que el granulado es adecuado para el uso como escorificador, acondicionador de escoria y/o fundente.

Un objeto de esta invención es también un procedimiento para la preparación de un granulado según la invención como se describe anteriormente, con las etapas siguientes:

- (1) puesta a disposición o preparación de una mezcla que comprende una carga inorgánica particulada, un aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica, un endurecedor, dado el caso, agua y, dado el caso, otros componentes,
- (2) endurecimiento de la mezcla, de modo que el aglutinante endurecido que contiene una resina fenólica liga las partículas de la carga,
- (3) granulación de la mezcla endurecida al menos en parte.

Cuando el aglutinante está esencialmente endurecido, un endurecimiento adicional (mínimo) del aglutinante ya no conduce a una adhesión de las partículas del granulado entre sí. La resina fenólica endurecida ya no se modifica químicamente ni siquiera con cambios de la temperatura. Por lo tanto, un procedimiento semejante hace accesible de manera sencilla y económica un granulado suelto y almacenable, cuyas partículas no se adhieren entre sí o se ligan conjuntamente ni siquiera con un almacenamiento prolongado o la acción de temperaturas moderadas o de oscilaciones de la temperatura. En la forma de realización más sencilla, las tres etapas (1), (2) y (3) se realizan en un mezclador, en que el mezclador durante las etapas (1), (2) y (3) está en funcionamiento continuo. De este modo, la mezcla que se obtiene por mezclado de los componentes se endurece por sí sola en poco tiempo. Debido al movimiento mecánico continuo del mezclador durante el endurecimiento, los agregados mayores que se forman se fragmentan (se granulan) y las partículas o partículas de granulado más pequeñas se agregan y se unen por adhesión y endurecimiento posterior para dar partículas de granulado. En ello, el tamaño de las partículas de granulado se ve afectado por el tipo y el contenido de agua de la carga, el tipo de aglutinante y el tipo de agitador y la velocidad de agitación. El experto podrá determinar mediante sencillos ensayos previos los parámetros de funcionamiento que conducen a los resultados deseados. Se prefiere un procedimiento como se describe anteriormente, en el que durante las etapas (1), (2) y (3), los materiales de partida, los productos intermedios y/o los productos se mueven mecánicamente al menos por un tiempo. Se prefiere especialmente un procedimiento como se describe anteriormente, en el que durante todo el procedimiento los materiales de partida, los productos intermedios y/o los productos se mueven mecánicamente de manera continua en un mezclador. Se prefiere especialmente también un procedimiento como se describe anteriormente, en el que el granulado se endurece adicionalmente

después de finalizar las etapas (1), (2) y (3).

La adición de agua a la carga puede servir para el ajuste de la fluidez de la carga inorgánica o para impedir que la resina fenólica endurecible sea absorbida totalmente por la carga y de este modo se impida el endurecimiento de la mezcla. La calidad de los granulados, en particular su solidez, depende de la cantidad de agua añadida a la carga, en particular en el caso de materiales higroscópicos y húmedos. Si se añade la cantidad óptima de agua puede reducirse también la cantidad necesaria del aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica. La cantidad necesaria de agua varía en función del tipo, la composición, el contenido de agua original, el tamaño del grano y otros parámetros de la carga. El experto determinará mediante sencillos ensayos previos la cantidad de agua adecuada u óptima en relación con los otros componentes. En este sentido puede usarse una determinación del contenido de agua en cumplimiento de la Hoja Informativa P32 (abril de 1997) de la asociación VDG.

La adición de agua a la resina fenólica endurecible que ha de emplearse puede servir para el ajuste de la viscosidad de la resina fenólica endurecible. La viscosidad de la resina fenólica endurecida debe ajustarse de modo que se consiga una buena miscibilidad de la resina fenólica endurecible con la carga. El experto determinará una viscosidad adecuada mediante ensayos previos.

Debido a la tolerancia de los resoles al agua y a las bases, se prefiere un procedimiento como se describe anteriormente, en el que el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica comprende un resol o se compone de este.

Se prefiere un procedimiento según la invención como se describe anteriormente, en el que la carga inorgánica particulada contiene residuos de la trituración del desconchado de cucharas o de hornos. A este respecto, se prefiere especialmente de nuevo un procedimiento según la invención como se describe anteriormente, en el que la carga inorgánica particulada se compone al menos en el 40%, respecto al peso total de la carga inorgánica particulada, de residuos de trituración, en particular de residuos de la trituración del desconchado de cucharas y de hornos, producidos mediante trituración con una trituradora de mandíbulas o por molienda.

Se prefiere especialmente un procedimiento según la invención como se describe anteriormente, en el que la mezcla que comprende la carga inorgánica particulada, el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica, el endurecedor, dado el caso, agua y, dado el caso, otros componentes se prepara mediante un procedimiento con las etapas siguientes:

i. puesta a disposición de al menos una carga, un aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica y un endurecedor, dado el caso, agua y, dado el caso, uno u otros componentes adicionales,

ii. adición conjunta de la carga, el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica, el endurecedor, dado el caso, el agua y, dado el caso, el o los otros componentes adicionales, en que la adición conjunta de la carga, la resina fenólica endurecible y el endurecedor se realiza de modo que primeramente se mezclan entre sí la carga y el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica y solamente después se añade el endurecedor o primeramente se mezclan entre sí la carga y el endurecedor y solamente después se añade el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica,

iii. mezclado de los componentes añadidos.

El mezclado de la resina fenólica endurecible o del endurecedor con la carga, antes de añadir en cada caso el otro componente, sirve para evitar la mezcla íntima del aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica y el endurecedor en ausencia de la carga, ya que en un caso semejante, al menos una parte de la resina fenólica endurecible se endurecería sin estar en contacto con la carga. De este modo se perdería como aglutinante una parte de la resina fenólica endurecible.

Se prefiere además un procedimiento según la invención como se describe anteriormente, en particular, como se señala anteriormente como preferido, en el que la mezcla que comprende la carga inorgánica particulada, el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica, el endurecedor, dado el caso, agua y, dado el caso, otros componentes se prepara mediante un procedimiento con las etapas siguientes en el orden indicado:

i. puesta a disposición de la carga o cargas,

ii. en caso de que se añada agua, adición del agua y a continuación mezclado,

iii. adición del endurecedor a la carga o a las cargas o a la mezcla que comprende la carga o las cargas y el agua y a continuación mezclado,

5

iv. en caso de que se añadan uno o varios componentes adicionales, adición de los componentes individuales, adicionales o de todos ellos y a continuación mezclado,

v. adición del aglutinante endurecible que contiene la resina fenólica y a continuación mezclado.

10

En general, la adición del agua a la carga antes de la adición de los otros componentes conduce a los mejores resultados con respecto a la solidez de las partículas del granulado y permite emplear una cantidad reducida del aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica. Además, la adición de agua en un momento posterior en el procedimiento según la invención intensificaría la formación de terrones en el mezclador. En este caso el granulado ya no rueda fácilmente, se pega y aumenta el coste de limpieza.

15

En este procedimiento también puede intercambiarse el orden de adición del aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica y del endurecedor.

20 Se prefiere especialmente un procedimiento según la invención como se describe anteriormente, en particular como se señala anteriormente como preferido, en el que se usa al menos una carga inorgánica particulada como se describe anteriormente. Asimismo se prefiere un procedimiento como se describe anteriormente, en el que la carga inorgánica particulada puesta a disposición está en forma de polvo.

25 Además se prefiere un procedimiento según la invención como se describe anteriormente, en particular, como se señala anteriormente como preferido, en el que el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica comprende una resina fenólica como se describe anteriormente o se compone de esta. Se prefiere además un procedimiento según la invención como se describe anteriormente, en el que el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica comprende una resina de fenol y formaldehído, en particular un resol de fenol y formaldehído, o se compone de esta.

30

Se prefiere un procedimiento según la invención como se describe anteriormente, en el que el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica comprende una resina fenólica líquida o se compone de esta. Se prefiere además un procedimiento según la invención como se describe anteriormente, en el que el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica comprende una resina fenólica tolerante al agua o se compone de esta. Se prefiere especialmente un procedimiento según la invención como se describe anteriormente, en el que el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica comprende una resina fenólica soluble en agua o se compone de esta. Además se prefiere un procedimiento según la invención como se describe anteriormente, en particular, como se señala anteriormente como preferido, en el que el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica comprende una resina fenólica, en particular un resol, endurecible mediante ésteres de ácidos orgánicos o se compone de esta. Se prefiere especialmente un procedimiento según la invención como se describe anteriormente y en particular como se señala anteriormente como preferido, en el que el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica comprende una resina fenólica, en particular un resol, líquida, preferentemente líquida y tolerante al agua o líquida y soluble en agua y con preferencia especial líquida, tolerante al agua y soluble en agua y con la máxima preferencia líquida, tolerante al agua, soluble en agua y endurecible mediante ésteres de ácidos orgánicos o se compone de esta. Asimismo se prefiere especialmente un procedimiento según la invención como se describe anteriormente, en el que el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica comprende una resina fenólica, en particular un resol, líquida, soluble en agua y endurecible mediante ésteres de ácidos orgánicos o se compone de esta.

35

Asimismo se prefiere un procedimiento según la invención como se describe anteriormente, en el que el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica comprende uno o varios silanos. Los silanos aumentan la solidez del granulado.

40

55 Se prefiere especialmente un procedimiento según la invención como se describe anteriormente, en particular, como se señala anteriormente como preferido, en el que el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica se compone de una disolución acuosa de un resol de fenol y formaldehído alcalino que contiene hidróxido de potasio y/o hidróxido de sodio con las características siguientes:

a) un contenido de sólidos del 20 al 75% en peso, preferentemente del 50 al 75% en peso,

b) un peso molecular medio (M_w) de 500 a 2.000,

5 c) una relación molar entre formaldehído y fenol de 1,2:1 a 2,6:1

d) una relación entre la suma total de los equivalentes molares de KOH y NaOH y fenol de 0,5:1 a 1,5:1,

10 y en que el endurecedor contiene al menos un éster activo en una cantidad del 10 al 100% en peso, respecto al peso de la disolución acuosa del resol de fenol y formaldehído alcalino que contiene hidróxido de potasio y/o hidróxido de sodio, o se compone de este. Los ésteres activos son ésteres que aceleran el endurecimiento de la resina fenólica. El contenido de sólidos se determina según la norma DIN EN 16916-02E, es decir, mediante secado de la resina fenólica a 135°C a presión normal y pesada posterior del residuo.

15

Otros aglutinantes endurecibles que contienen una resina fenólica similares se describen en el documento EP 0085512 A1. Estos confieren al producto una elevada solidez y a la vez permiten el uso de pequeñas cantidades de aglutinante en relación con la carga ligada. Además, son estables frente a cargas alcalinas y no se descomponen por cargas alcalinas ni en estado sin endurecer ni en estado endurecido, ni tampoco se reduce considerablemente su capacidad de ligado del material sólido.

20

Se prefiere asimismo un procedimiento como se describe anteriormente, en particular, como se señala anteriormente como preferido, en el que la cantidad del aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica empleado está en el intervalo del 0,1 al 40% en peso, preferentemente del 5 al 30% en peso, con preferencia especial del 5 al 20% en peso, con preferencia muy especial del 5 al 18% en peso y con la máxima preferencia del 5 al 16% en peso, respecto al peso de la carga empleada.

25

La cantidad necesaria del aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica depende fuertemente del tipo de carga, pero también del tipo de aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica. En general, si se añade más del 40% de aglutinante, la relación entre coste y beneficio es desfavorable. En general, menos del 0,1% en peso de aglutinante tiene demasiado poco efecto de ligado.

30

Además se prefiere un procedimiento como se describe anteriormente, en particular, como se señala anteriormente como preferido, en el que la cantidad del endurecedor empleado está en el intervalo del 10 al 100% en peso, respecto al peso del aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica empleado.

35

Como endurecedor (denominado también activador) se consideran en este documento todos los endurecedores (activadores) conocidos y/o usados habitualmente. Para resinas del tipo resol son especialmente adecuados compuestos portadores de grupos carbonilo, como por ejemplo ácidos carboxílicos, como ácidos - hidroxicarboxílicos, así como ésteres, en particular ésteres de ácidos orgánicos, en particular lactonas, por ejemplo γ -butirolactona, propiolactona y ϵ -caprolactona. Otros ejemplos de endurecedores son carbonato de propileno o un éster de un alquilmonoalcohol C_1 - C_{10} o un éster de un poliol con un ácido carboxílico C_{1-10} . Además son adecuados diésteres como succinato, glutarato, adipato y 2-metilglutarato de dimetilo y otros (grupo de los denominados DBE = ésteres dibásicos). Otros ésteres adecuados como activadores son triacetato, diacetato y monoacetato de glicerina, así como ésteres del ácido silícico, como por ejemplo silicato de tetraetil, así como titanatos, circonatos, aluminatos, estañatos, cincatos, etc.

40

45

Se prefiere especialmente un procedimiento como se describe anteriormente, en particular como se señala anteriormente como preferido, en el que

50

(1) la carga inorgánica particulada comprende una mezcla del desconchado de cucharas o de hornos que contiene Al_2O_3 y Al_2O_3 adicional y comprende al menos el 40% en peso, preferentemente al menos el 80% en peso de Al_2O_3 , respecto a la cantidad total de la carga,

55

(2) el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica se emplea en una cantidad del 5 al 20% en peso, preferentemente del 5 al 18% en peso y con preferencia especial del 5 al 16% en peso, respecto a la cantidad total de la carga y se compone de una disolución acuosa de un resol de fenol y formaldehído alcalino que contiene hidróxido de potasio y/o hidróxido de sodio con las características siguientes:

a) un contenido de sólidos del 20 al 75% en peso, preferentemente del 50 al 75% en peso,

b) un peso molecular medio (M_w) de 500 a 2.000,

5 c) una relación molar entre formaldehído y fenol de 1,2:1 a 2,6:1,

d) una relación entre la suma total de los equivalentes molares de KOH y/o NaOH y fenol de 0,5:1 a 1,5:1,

10 y en que el endurecedor contiene al menos un éster activo en una cantidad del 10 al 100% en peso, respecto al peso de la disolución acuosa del resol de fenol y formaldehído alcalino que contiene hidróxido de potasio y/o hidróxido de sodio, o se compone de este,

15 (3) el endurecedor se emplea en una cantidad del 2 al 20% en peso, preferentemente del 5 al 20% en peso, respecto al peso de la carga,

(4) además del agua contenida en el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica, se emplea agua en una cantidad del 0,5 al 15% en peso, preferentemente del 0,5 al 10% en peso, respecto al peso de la carga.

20 En el caso de cargas con una densidad especialmente baja, el procedimiento según la invención no conduce en determinadas circunstancias a un granulado sólido. En estos casos puede ser necesario compactar por presión la mezcla que comprende la carga inorgánica particulada, el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica y el endurecedor antes o durante el endurecimiento. Por lo tanto, se prefiere también un procedimiento como se describe anteriormente y en particular como se señala anteriormente como preferido, en el que la mezcla que comprende la carga, el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica y el endurecedor se compacta por presión antes y/o durante el endurecimiento.

30 Para el mezclado de los materiales de partida del granulado según la invención son adecuados todos los mezcladores usados habitualmente, en particular mezcladores de reja de arado (p. ej., mezcladores Lödige o EMT), turbomezcladores, mezcladores de fluidos, granuladores de lecho fluido, mezcladores cónicos de tornillo sinfín (p. ej. mezcladores de tipo Nauta), etc.

35 Asimismo, un objeto de la presente invención es el uso de un granulado según la invención como se describe anteriormente y en particular como se señala anteriormente como preferido, como escorificador y/o acondicionador de escoria. Se prefiere especialmente el uso de un granulado según la invención como se describe anteriormente y en particular como se señala anteriormente como preferido, como escorificador. Asimismo, un objeto de la presente invención es el uso de un granulado según la invención como se describe anteriormente y en particular como se señala anteriormente como preferido, como fundente.

40 Otro objeto de la presente invención es el uso de una resina fenólica endurecible como aglutinante para polvos oxídicos en la preparación de un escorificador, un acondicionador de escoria y/o un fundente. Las resinas fenólicas preferidas para este uso son las resinas fenólicas descritas anteriormente, en particular las resinas fenólicas descritas anteriormente como preferidas. Los polvos oxídicos preferidos para este uso son las cargas inorgánicas finamente particuladas que contienen óxidos metálicos descritas anteriormente, en particular las cargas inorgánicas finamente particuladas que contienen óxidos metálicos descritas anteriormente como preferidas.

A continuación se explica la invención más detalladamente mediante ejemplos:

50 Ejemplo 1: Preparación de un granulado a partir de POLVO A, resina A y activador B

El POLVO A es un producto de desecho industrial que tiene los siguientes componentes principales según un análisis de fluorescencia de rayos X:

Componente	Cantidad [% en peso]*
Al ₂ O ₃	48,00
SiO ₂	20,17
Fe ₂ O ₃	1,67
MgO	1,21
CaO	1,15
TiO ₂	0,90
ZrO ₂	3,6
Carbono	23,4

Suma 100,10

* Respecto a la masa total del POLVO A.

- 5 El valor medio del tamaño de partícula del POLVO A, determinado mediante un análisis de MEB, fue de 1,33 µm. El máximo tamaño de partícula medido fue de 12,17 µm.

El activador B se compone del 50% de diacetato de trietilenglicol, el 5-12,5% de adipato de dimetilo, el 27,5-32,5% de glutarato de dimetilo y del 7,5-12,5% de succinato de dimetilo.

10

La resina A es un resol fenólico con una viscosidad de 50-130 mPa.s a 20°C.

- 15 En un mezclador de reja de arado (de la empresa Lödige) se pusieron 500 kg de la carga de POLVO A. Se añadieron 15 l de agua y a continuación se mezcló durante un minuto. A continuación se añadieron 45 kg del activador B y se volvió a mezclar durante un minuto. Finalmente se añadieron 75 kg de la resina A y a continuación se mezcló durante 4 a 5 minutos. El producto resultante se puso en un recipiente de almacenamiento. Se obtuvo directamente un granulado suelto y fácilmente distribuible. Una trituración posterior con una trituradora de mandíbulas o similar no fue necesaria. Las paredes del mezclador quedaron esencialmente libres de residuos y ensuciamientos.

20

Ejemplo 2: Preparación de un granulado a partir de polvo B, resina A y activador A

El polvo B es un producto de desecho industrial que tiene los siguientes componentes principales según un análisis de fluorescencia de rayos X:

25

Componente	Cantidad [% en peso]*
Al ₂ O ₃	91,48
SiO ₂	2,86
CaO	2,06

Resto sin determinar.

* Respecto a la masa total del polvo B.

30

El valor medio del tamaño de partícula del polvo B, determinado mediante un análisis de MEB, fue de 1,57 µm. El máximo tamaño de partícula medido fue de 7,37 µm.

El activador A es triacetina.

35

Para la resina A, véase el ejemplo 1.

- 40 En un mezclador de tipo Nauta se pusieron 500 kg de la carga de polvo B. Se añadieron 25 kg de agua y a continuación se mezcló durante 1-2 minutos. A continuación se añadieron 63 kg de la resina A y se mezcló durante 3-4 minutos. A continuación se añadieron 12,5 kg del activador A y después de la adición se mezcló durante otros 3 minutos. El producto obtenido se puso en un recipiente de almacenamiento. Después de 30 minutos pudo observarse un rápido endurecimiento de la mezcla. Se obtuvo directamente un granulado fácilmente distribuible.

ES 2 379 449 T3

Ejemplo 3: Preparación de un granulado a partir de polvo C, resina A y activador A o activador B.

El polvo C es un producto de desecho industrial que tiene los siguientes componentes principales según un análisis de fluorescencia de rayos X:

5

Componente	Cantidad [% en peso]*
Al ₂ O ₃	2,04
SiO ₂	2,37
Fe ₂ O ₃	1,75
MgO	55,03
CaO	4,02
Carbono	28,25

Suma 93,46. Resto sin determinar.

* Respecto a la masa total del polvo C.

10 El valor medio del tamaño de partícula del polvo C, determinado mediante un análisis de MEB, fue de 2,7 µm. El máximo tamaño de partícula medido fue de 28,87 µm.

Para el activador A y el activador B, véanse los ejemplos 1 ó 2.

15 En un mezclador de laboratorio se pusieron 100 partes en peso de la carga de polvo C, se añadieron 20 partes en peso de agua y se mezcló durante 2-3 minutos. A continuación se añadieron 9 partes en peso del activador A y se agitó de nuevo durante 2-3 minutos. Finalmente se añadieron 15 partes en peso de la resina A y a continuación se mezcló durante 4-5 minutos. Después de 10-15 minutos se obtuvo un granulado sólido, cuyas partículas podían rodar fácilmente. Las paredes del mezclador quedaron esencialmente libres de residuos o ensuciamientos.

20 Al repetir el procedimiento con el activador B en lugar del activador A y con la adición del aglutinante antes de la adición del activador se obtuvo un granulado sólido después de aproximadamente 30 minutos.

REIVINDICACIONES

1. Granulado en el que como máximo el 10% en peso de las partículas del granulado, respecto a la cantidad total de granulado, tiene un tamaño de partícula inferior a 1 mm, en que el granulado comprende un aglutinante endurecido que contiene una resina fenólica y una carga inorgánica particulada ligada por el aglutinante, en que al menos el 10% en peso de las partículas de la carga ligada, respecto a la cantidad total de la carga ligada, tiene un tamaño de partícula inferior a 1 mm.
2. Granulado según la reivindicación 1, en que
 - la carga inorgánica particulada contiene residuos de la trituración del desconchado de cucharas y de hornos y/o
 - la carga inorgánica particulada se compone al menos en el 40%, respecto al peso total de la carga inorgánica particulada, de residuos de trituración, en particular de residuos de la trituración del desconchado de cucharas y de hornos, producidos por la trituración con una trituradora de mandíbulas o por molienda.
3. Granulado según una de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos el 50% en peso, preferentemente al menos el 70% en peso y con preferencia especial al menos el 80% en peso de la carga inorgánica particulada está compuesto por uno o varios óxidos metálicos.
4. Granulado según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la carga comprende una mezcla de (i) residuos de la trituración del desconchado de cucharas y de hornos que contiene Al_2O_3 y (ii) Al_2O_3 adicional.
5. Granulado según una de las reivindicaciones anteriores, en que el pH de una suspensión acuosa de la carga al 10% es alcalino.
6. Granulado según una de las reivindicaciones anteriores, en que el granulado contiene iones de potasio y/o iones de sodio.
7. Granulado según una de las reivindicaciones anteriores, en que el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica puede prepararse mediante el endurecimiento de una resina fenólica líquida, preferentemente líquida y soluble en agua y, con preferencia especial, mediante el endurecimiento de una resina fenólica líquida, soluble en agua y endurecible mediante ésteres de ácidos orgánicos, o mediante el endurecimiento de una mezcla que comprende una resina fenólica endurecible semejante.
8. Granulado según una de las reivindicaciones anteriores, en particular según la reivindicación 5, en el que el aglutinante endurecido que contiene una resina fenólica comprende un resol endurecido o se compone de este.
9. Procedimiento para la preparación de un granulado según una de las reivindicaciones anteriores, con las etapas siguientes:
 - (1) puesta a disposición o preparación de una mezcla que comprende una carga inorgánica particulada, un aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica, un endurecedor, dado el caso, agua y, dado el caso, otros componentes,
 - (2) endurecimiento de la mezcla, de modo que el aglutinante endurecido que contiene una resina fenólica liga las partículas de la carga,
 - (3) granulación de la mezcla endurecida al menos en parte.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que se usa al menos una carga inorgánica particulada definida como en una de las reivindicaciones 2 a 4.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 10, en el que el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica se compone de una disolución acuosa de un resol de fenol y formaldehído alcalino que contiene hidróxido de potasio o hidróxido de sodio con las características siguientes:
 - a) un contenido de sólidos del 20 al 75% en peso, un peso molecular medio (M_w) de 500 a 2.000,

- b) una relación molar entre formaldehído y fenol de 1,2:1 a 2,6:1
- 5 c) una relación molar entre la suma total de los equivalentes molares de KOH y NaOH y fenol de 0,5:1 a 1,5:1,
y en que el endurecedor contiene al menos un éster activo en una cantidad del 10 al 100% en peso, respecto al peso de la disolución acuosa del resol de fenol y formaldehído alcalino que contiene hidróxido de potasio y/o hidróxido de sodio, o se compone de este.
- 10 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, en el que la cantidad del aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica está en el intervalo del 0,1 al 40% en peso, preferentemente del 5 al 30% en peso, con preferencia especial del 5 al 20% en peso, con preferencia muy especial del 5 al 18% en peso y con la máxima preferencia del 5 al 16% en peso, respecto al peso de la carga empleada.
- 15 13. Procedimiento según las reivindicaciones 9 a 12, en el que
- (1) la carga inorgánica particulada comprende una mezcla del desconchado de cucharas o de hornos que contiene Al_2O_3 y Al_2O_3 adicional y comprende al menos el 40% en peso, preferentemente al menos el 80% en peso de Al_2O_3 , respecto a la cantidad total de la carga,
- 20 (2) el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica se emplea en una cantidad del 5 al 20% en peso, preferentemente del 5 al 18% en peso y con preferencia especial del 5 al 16% en peso, respecto a la cantidad total de la carga y es un aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica como se define en la reivindicación 11,
- 25 (3) el endurecedor se emplea en una cantidad del 2 al 20% en peso, respecto al peso de la carga,
- (4) además del agua contenida en el aglutinante endurecible que contiene una resina fenólica, se usa agua en una cantidad del 0,5 al 15% en peso, respecto al peso de la carga.
- 30 14. Uso de un granulado según una de las reivindicaciones 1 a 8 como
- escorificador y/o acondicionador de escoria,
- 35 - fundente.