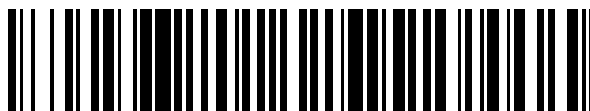


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 000**

51 Int. Cl.:

C04B 28/06 (2006.01)

C04B 35/628 (2006.01)

C04B 20/10 (2006.01)

C04B 111/28 (2006.01)

C04B 35/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2012 E 12708273 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.11.2014 EP 2580171**

54 Título: **Granulado refractario regenerado, proceso para producirlo y su uso**

30 Prioridad:

27.05.2011 DE 102011102649

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

25.02.2015

73 Titular/es:

**REFRATECHNIK HOLDING GMBH (100.0%)
Adalperostrasse 82
85737 Ismaning, DE**

72 Inventor/es:

**KESSELHEIM, BERTRAM y
STAHL, SASCHA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 530 000 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 refractario regenerado, proceso para producirlo y su uso

5 La presente invención se refiere a granulados de material refractario regenerado y a un proceso para producirlos a partir de suministros de material refractario arrancado o usado. La presente invención se refiere además al uso de los granulados.

10 Los materiales refractarios están definidos en el manual "Feuerfeste Werkstoffe" [*Materiales refractarios*] de Gerald Routschka, Hartmut Wuthnow, editorial Vulkan, D-45128 Essen, 4ª edición, p.1. Según esta definición se trata de productos basados en materiales resistentes al fuego que tienen un equivalente del cono pirométrico esencialmente $\geq 1500^{\circ}\text{C}$. En las páginas 4 y 5 del susodicho manual se encuentra un listado de materiales refractarios. De las páginas 1 – 18 del manual pueden sacarse informaciones adicionales sobre materiales refractarios. En la siguiente descripción de la presente invención se presuponen y tienen en cuenta estos conocimientos del especialista. A partir de estos materiales refractarios se elaboran productos moldeados o sin conformar resistentes al fuego.

Los suministros de material refractario arrancado o usado son materiales procedentes de revestimientos refractarios que p.ej. deben ser renovados o reemplazados.

20 La presente invención tiene por objeto crear nuevos materiales refractarios para productos resistentes al fuego, sobre todo no moldeados, que se puedan amasar con agua y sean una alternativa económica a los conocidos y caros materiales refractarios fabricados a partir de materias primas originales.

25 Los productos resistentes al fuego no moldeados son conocidos del especialista. Están definidos y descritos p.ej. en las páginas 237 - 311 del manual arriba citado. La presente invención se ocupa de conseguir que dichos residuos de material refractario arrancado o usado sean útiles para elaborar productos resistentes al fuego no moldeados tales como, sobre todo, hormigón refractario y también p.ej. masas plásticas para compactaciones, masas para piqueras, masas inyectables y morteros resistentes al fuego.

30 P.ej., según la norma ISO 1927 o DIN 1402-1 los productos resistentes al fuego no moldeados son mezclas que llevan al menos un árido refractario granulado y al menos un aglutinante endurecible, p.ej. acuoso, y que conforme al destinado uso se mezclan con al menos un líquido, sobre todo agua, para formar una masa fresca manejable que a continuación se aplica en un lugar previsto, donde fragua dejando una masa sólida resistente al fuego.

35 Los áridos refractarios granulados usados hasta la fecha para elaborar productos resistentes al fuego no moldeados proceden de las llamadas materias primas originales empleadas en la industria de productos refractarios. Estas materias primas se obtienen de yacimientos o se fabrican sintéticamente y a partir de ellas se producen los áridos refractarios granulados basados en materiales resistentes al fuego. Los áridos refractarios para los productos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ resistentes al fuego constan principalmente de Al_2O_3 , p.ej. de bauxita o corindón, y de SiO_2 o silicatos de aluminio. Para los productos resistentes al fuego de carácter básico los áridos refractarios constan mayormente de magnesia, doloma, cromo-magnesia, mineral de cromo o espinela. También se conocen otros áridos refractarios, p.ej. de sílice vítrea, carburo de silicio, nitrito de silicio, silicato de circonio u óxido de circonio.

45 Siempre que haya que elaborar productos carbonados resistentes al fuego no moldeados se pueden emplear p.ej. áridos refractarios granulados que contengan carbono y/o grafito (patente DE 10 360 508 A1) o añadir sustancias carboníferas a la mezcla de áridos granulados y aglutinante, en la cual el aglutinante también puede ser un ligante carbonado.

50 En el marco de la presente invención, como sistemas aglutinantes para los productos resistentes al fuego no moldeados se pueden usar, sobre todo, aglomerantes hidráulicos, sobre todo los cementos aluminosos fundidos o cementos aluminosos hidráulicos, p.ej. según norma DIN/EN 14647, los cuales se emplean concretamente en la fabricación de hormigones refractarios. No obstante, para los productos resistentes al fuego no moldeados también se pueden utilizar ligantes químicos inorgánicos y orgánicos. Los ligantes químicos inorgánicos endurecen tras la adición de un líquido de amasado idóneo, debido a una reacción de neutralización. Estos ligantes se enumeran p.ej. en la página 298, sección 1 del manual arriba citado. En la "Schriftenreihe Spezialbetone Band 4", Massebeton, Feuerbeton [*Serie de publicaciones hormigones especiales volumen 4*], hormigón en masa, hormigón refractario], editorial Bau + Technik, Düsseldorf, 2001, página 87 hasta 92, se citan ligantes para hormigones refractarios. Los ligantes químicos inorgánicos y orgánicos, así como los otros aglomerantes químicos e hidráulicos para productos resistentes al fuego no moldeados son conocidos del especialista, p.ej. a través del tratado técnico de H. Salmang, H. Scholze: "Keramik" [*Cerámica*], 7ª edición completamente nueva revisada y ampliada, publicado por Rainer Teile, editorial Springer, p. 761 – 772.

65 Es un objeto principal de la presente invención proporcionar materiales granulados refractarios o áridos granulados refractarios, sobre todo para productos resistentes al fuego no moldeados y particularmente para la fabricación de hormigones refractarios amasables con ligantes y agua.

En la patente DE 44 27 602 A1 se describe un proceso de elaboración de piezas cerámicas resistentes al fuego que consiste en triturar piezas cerámicas refractarias usadas que contienen carbono y mucho Al_2O_3 hasta obtener un granulado. Para ajustar el contenido total de carbono y la proporción de partículas más finas se agrega negro de humo al granulado. A tal fin el material triturado primero se lava, muele y clasifica y luego se mezcla hasta lograr un espectro de tamaño de partícula. Este material granulado se mezcla con una resina formando una masa plástica que se prensa en un molde para obtener una pieza que luego se recuece.

De B. Grabner y otros, "Einsatz von recycliertem MgO-C Material in pech- und harzgebundenen Steinen" [*Uso de material de MgO-C reciclado en ladrillos aglomerados con brea y resina*], XP9158445, se conoce la utilización de material refractario usado para producir ladrillos de magnesia unidos con carbono. Para ello el material reciclable se somete a otros tratamientos antes de su elaboración: clasificación, homogenización y acondicionamiento. Después por mezcla, moldeo y recocido se elaboran ladrillos de MgO-C con el material reciclado en brea o en resina.

La presente invención tiene por objeto crear granulados de material refractario que sean más económicos que los respectivos productos minerales y químicos resistentes al fuego obtenidos a partir de materias primas originales y que se puedan elaborar de manera sencilla, sin medidas adicionales o variaciones de las recetas respecto a los correspondientes granulados de áridos utilizados primariamente, para obtener productos no moldeados resistentes al fuego.

Este objetivo se resuelve según las pautas de las reivindicaciones 1 y 7.

La presente invención se ocupa por tanto de la reutilización de material usado procedente de productos refractarios de gran calidad y materiales refractarios gastados, que tras un tratamiento mecánico de un suministro de material usado o renovable se especifica nuevamente por acondicionamiento mecánico como trituración y/o molienda y en caso necesario homogenización y clasificación. Esto es aplicable p.ej. a material arrancado de placas deslizantes, losetas vítreas de cubetas, ladrillos de canales, masas inyectadas, escorias, ladrillos de arcilla refractaria y de otros suministros de buena calidad. El especialista ya conoce la correspondiente composición química y mineralógica específica de estos productos y por lo tanto no hace falta tratarla concretamente en el marco de la exposición de la presente invención. De estos materiales de derribo se acumulan en Alemania miles de toneladas anuales, que actualmente se almacenan o eliminan a un coste elevado en la mayoría de los casos. Material según de la presente invención procede p.ej. de rotura de placas deslizantes, rotura de canales de altos hornos, bauxita regenerada, andalusita regenerada, rotura de material auxiliar de sinterización, rotura de materiales sinterizados, desechos de producción, revestimientos de hornos. La composición química y mineralógica exacta de estos materiales usados o gastados es variada y también depende de las condiciones a que son sometidos durante su preparación, como p.ej. la huella que hayan dejado en sus componentes las temperaturas y sus oscilaciones, la infiltración de escoria y de gases, o similares.

Es sabido que los materiales arrancados pueden ser sustitutos químico-mineralógicos y refractarios de gran calidad para las materias primas refractarias originales, aunque por el hecho de haber sido usadas hayan experimentado alteraciones, entre las cuales cabe mencionar especialmente las adherencias perturbadoras de polvo, p.ej. de polvo de carbono, de impurezas y variaciones mineralógicas y/o químicas, y un gran aumento de la porosidad, sobre todo abierta, y/o de la superficie específica. En general las alteraciones impiden la reutilización de algunos materiales de derribo para elaborar productos refractarios moldeados por prensado que suelen fabricarse sin adición de agua o de aglomerantes acuosos, por lo cual el material arrancado, una vez reacondicionado mecánicamente, se incorpora excepcionalmente en una proporción de hasta el 20% en peso como "regenerado" a una masa para hacer productos refractarios moldeados y prensados. Sin embargo su reutilización para elaborar productos refractarios no moldeados ha fracasado hasta la fecha debido a las alteraciones, porque éstas perturban de tal manera el medio químico de una masa acuosa recién preparada según una receta habitual, que perjudican p.ej. el endurecimiento de la masa fresca y/o la resistencia de la masa sólida, sobre todo al fuego, p.ej. del hormigón refractario.

En particular el material procedente de un hormigón refractario, p.ej. de la rotura de placas deslizantes, sobre todo fragmentos de bauxita, se puede incorporar química y mineralógicamente como material resistente al fuego de gran calidad a hormigones carbonados refractarios en sustitución de la bauxita. Hasta ahora no es posible el uso de p.ej. fragmentos de placas deslizantes en las mezclas nuevas de hormigón, porque lo impiden alteraciones tales como principalmente el polvo de carbono adherido, la porosidad mucho mayor respecto al material refractario original y el aumento de la superficie específica, así como las impurezas químicas y mineralógicas.

La presente invención prevé el recubrimiento de la superficie libre exterior de los granos del material refractario de derribo o gastado una vez reacondicionado mecánicamente, designado en lo sucesivo como granulado regenerado, a fin de inactivar lo más posible sus alteraciones, de modo que no afecten a la procesabilidad de una masa acuosa fresca con contenido de ligante para un producto refractario no moldeado y se puedan garantizar las resistencias prescritas del producto endurecido. También es de especial importancia que el recubrimiento no perjudique el medio aglutinante en una masa fresca, sobre todo el medio básico de ligantes hidráulicos, y tampoco el medio aglutinante de otros ligantes empleados habitualmente con agua, coadyuvantes del agua o de tipo acuoso; que no se necesiten cantidades adicionales de líquido para preparar una masa fresca manejable de producto refractario no moldeado en comparación con la cantidad de agua necesaria para el uso de granulados de material refractario primario, además

que no resulten menoscabadas las reacciones de endurecimiento de los ligantes y que no se produzca ninguna merma de resistencia mecánica y resistencia al fuego del producto endurecido.

5 Por tanto la presente invención crea nuevos regenerados refractarios, p.ej. nuevos regenerados de arcilla refractaria, de andalusita, de bauxita, diversos regenerados arcillosos, regenerados de arcilla con alto contenido de alúmina, p.ej. de rotura de placas deslizantes, de fragmentos de corindón y/o de bauxita, así como regenerados de óxido de circonio, regenerados de silicatos de circonio, regenerados de SiC, regenerados de espinela, regenerados de MgO y regenerados de MgO-C.

10 Hasta la fecha la posible reutilización de estos materiales en productos refractarios no moldeados había fracasado básicamente debido a las impurezas mineralógicas y/o químicas, dado el caso con polvo de material de derribo y/o de carbono, y sobre todo a una mayor porosidad en comparación con los materiales refractarios de materias primas originales y además de estas características negativas por la gran oscilación de propiedades entre diversas cargas de material arrancado o usado. La porosidad más grande y variable, que disminuye sobre todo la resistencia a la
15 compresión del granulado, es el resultado p.ej. de las diferentes cargas en distintas zonas de construcción de los revestimientos refractarios o de suministros de agregados sometidos al fuego. En cambio los materiales refractarios de materias primas originales disponibles en el mercado poseen en general una mineralogía y porosidad iguales, y por ello su producción ofrece y garantiza unas calidades constantes.

20 Hasta ahora no se ha encontrado ninguna vía general para reutilizar materiales refractarios arrancados y usados en productos no moldeados resistentes al fuego, independientemente de sus propiedades físicas, mineralógicas y químicas, aunque la demanda de materiales refractarios ha aumentado fuertemente y las materias primas originales para ellos se han vuelto escasas y caras, y su obtención no siempre está exenta de problemas debido a la creciente concentración monopolista de las materias primas por parte de unas pocas empresas de ámbito global.

25 Por consiguiente la presente invención se ocupa del problema de acondicionar materiales refractarios arrancados o usados que p.ej. deben ser sustituidos por nuevo material de revestimiento resistente al fuego, independientemente de la química y la mineralogía de las impurezas adheridas y de la mayor porosidad, para que con estos materiales se puedan garantizar en los productos no moldeados resistentes al fuego las propiedades correspondientes a los
30 materiales refractarios primarios producidos a partir de materias primas originales. Según la presente invención no se modifican las propiedades existentes de los materiales arrancados o usados, sobre todo en cuanto a mineralogía y química, adherencias de polvo y porosidad, por lo cual tampoco se originan costes de tratamiento importantes.

35 La tabla siguiente muestra por ejemplo la diferencia entre las propiedades de un granulado de bauxita primario y otro de un sustituto potencial de bauxita procedente de una rotura de placas deslizantes, con un contenido comparable de arcilla. El último procede de una carga elaborada con granulados primarios de arcilla con elevado contenido de alúmina que se había utilizado en un revestimiento refractario y se arrancó una vez gastado. Aquí hay que destacar sobre todo la clara diferencia entre las superficies específicas (factor aproximado 1:10) y las absorciones de agua, siendo análogas la química y la mineralogía.

40

		Rotura de placas deslizantes	Bauxita primaria
Superficie específica m ² /g	Fracción de grano:		
	0 – 1 mm	1,00	0,13
	1 – 3 mm	0,55	0,08
	3 – 6 mm	1,78	0,06
Absorción de agua en % de masa		3,2	1,8
Componentes minerales	Componentes principales	Corindón	Arcilla alfa aprox. 80% en masa
	Componentes secundarios	Periclasa, mullita, badeleyita, circón	Mullita aprox. 15% en masa, cuarzo < 5% en masa

(continuación)

Análisis químico	Al ₂ O ₃ / %	83,21	89,34
	SiO ₂ / %	6,82	6,73
	Fe ₂ O ₃ / %	0,41	0,96
	TiO ₂ / %	0,36	2,96
	CaO / %	0,82	0,03
	MgO / %	5,09	< 0,01
	K ₂ O / %	0,07	0,02
	Na ₂ O / %	0,21	0,01
	Mn ₃ O ₄ / %	0,05	< 0,01
	Cr ₂ O ₃ / %	0,06	0,05
	P ₂ O ₅ / %	0,16	0,06
	ZrO ₂ / %	2,73	0,1
	C / %	4,11	n.a.
	LOI / %	-3,38	-0,03
Hierro molido / ppm	547,6	38,5	
Densidad aparente / g/cm ³	1,62	1,88	

5 Las considerables diferencias de propiedades ilustran los problemas que pueden surgir si el granulado regenerado se utiliza como el correspondiente granulado procedente de materias primas originales. En el caso de granulados regenerados basados en otros materiales resistentes al fuego, como p.ej. mullita o SiO₂ o espinelas o similares, existen alteraciones e impurezas análogas opuestas a su posible reutilización. Las características de estos otros granulados regenerados no necesitan ser mencionadas en el marco descriptivo de la presente invención, porque los métodos de ésta para compensar el efecto de las alteraciones - p.ej. de las impurezas y adherencias o variaciones de la porosidad - sirven en general para casi todos los granulados no recubiertos procedentes de material arrancado o gastado. Estas medidas básicas de la presente invención deben adaptarse simplemente a las peculiaridades del granulado regenerado, p.ej. del valor pH y del medio de recubrimiento elegido, por lo que basta con realizar pruebas sencillas basándose en las instrucciones de la presente invención.

15 Los materiales refractarios arrancados o gastados que se emplean según la presente invención proceden p.ej. de revestimientos o suministros de plantas de procesos térmicos (p.ej. instalaciones de fusión, plantas de incineración y de tratamientos térmicos) o de contenedores de transporte. También pueden proceder de elementos constructivos o productos funcionales refractarios o bien de instalaciones de recuperación de calor o de aislamiento térmico. Los materiales proceden sobre todo de plantas de producción de hierro y acero, así como de las industrias de metales no férricos y del vidrio, del cemento, de la cal, de la industria cerámica, química y petroquímica, de procesos técnicos de combustión de la propia industria de productos refractarios o de plantas incineradoras de residuos municipales o especiales.

25 La presente invención logra sorprendentemente producir granulados entre 0 y 20, sobre todo entre 1 y 12 mm por rotura - si es preciso homogenizando mecánicamente material arrancado o gastado inhomogéneo, p.ej. mezclando distintas cargas de material arrancado o gastado - y clasificación, p.ej. cribando el material arrancado o gastado, y recubriendo con un agente hidrófobo adecuado la superficie accesible o expuesta al exterior de las partículas del granulado y sobre todo, al menos en parte, los poros abiertos de las partículas. Puede bastar con que la mayor parte (más del 50%) de la superficie exterior y/o de la superficie de los poros abiertos de las partículas esté cubierta. Es preferible cubrir el 80 - 100% de, como mínimo, la superficie exterior, con mayor preferencia de toda la superficie accesible al agente hidrófobo, es decir incluyendo los poros abiertos. Según la presente invención hidrófobo significa que el medio de recubrimiento impide o evita la penetración de agua.

35 Para elaborar el granulado regenerado preparado mecánicamente, p.ej. a partir de un material de rotura de placas deslizantes que lleva principalmente bauxita y en menor medida carbono y hierro, se rompe el material arrancado y/o gastado, liberándolo si es preciso de su contenido de hierro, y a continuación se clasifica, normalmente desechando el cernido y recirculando los gruesos retenidos. En general, una vez clasificado, el granulado regenerado se vuelve a homogenizar mezclándolo con varias cargas de material mineralógica y químicamente comparable, aunque según su lugar de origen algo diferentes en cuanto a resistencia y estructura.

40 Estos granulados regenerados, especialmente los que proceden de placas deslizantes, se añaden ocasionalmente, pero no de manera general, a una mezcla exenta de agua durante la elaboración de piezas refractarias moldeadas por prensado, p.ej. hasta un 100% en masa respecto a la masa seca de la pieza moldeada.

45 Este tipo de granulado regenerado también se puede emplear como material de partida en el marco de la presente invención.

50 Del granulado regenerado preparado para este fin o adquirido en el mercado - si está disponible - en la presente invención se seleccionan las granulometrías arriba citadas, entre 0 y 20, sobre todo entre 1 y 12 mm, para llevar a cabo posteriormente un recubrimiento especial de la superficie. Después tiene lugar otra selección del granulado

5 regenerado ya elegido por la granulometría, rigiéndose por la resistencia a la compresión del grano determinada según la norma DIN 4226 parte 3 o EN 13055-1/2002 procedimiento 1. Como alternativa también se puede elegir rigiéndose por la resistencia al desgaste frente a una carga mecánica (fragmentación) de elementos mixtos en un recipiente especial de mezcla según la norma DIN EN 1097-2. Este ensayo previo del desgaste tiene la finalidad de determinar aquellas granulometrías que resisten sobre todo el subsiguiente recubrimiento de la superficie mediante la mezcla en el mezclador especial escogido para ello. Hay diferentes mezcladores en los cuales se puede efectuar el recubrimiento para que dé buen resultado. Cuando el especialista se haya decidido por un mezclador tendrá que realizar el ensayo del desgaste tal como indica la presente invención.

10 Por lo que respecta la resistencia a la compresión del grano según la norma DIN 4226 parte 3 o EN 13055-1/2002 procedimiento 1, se eligen granulometrías cuyas resistencias están comprendidas entre 8 y 150 N/mm², sobre todo entre 15 y 100 N/mm².

15 La resistencia al esfuerzo mecánico combinado (ensayo de desgaste) no se puede dimensionar específicamente como la resistencia a la compresión del grano, porque depende de la influencia del respectivo aparato mezclador o de sus elementos utilizados para el recubrimiento de la superficie. En cualquier caso el mezclado debería variar lo menos posible la forma tridimensional de las partículas del granulado regenerado y sobre todo no producir ninguna otra desintegración o alteración de la estructura del grano. En todos los casos hay que contar con una trituración en el mezclador, que puede llegar a ser del 20, en concreto del 5 al 10% en masa. Es decir, una fracción granulométrica de 3 - 6 mm que antes de someterse al esfuerzo tenía un porcentaje de finos < 5%, tras el mezclado puede llegar a un máximo del 25% de finos.

20 Por tanto la resistencia del granulado tras el tratamiento mecánico se debe determinar empíricamente sin realizar operaciones complicadas. Sencillamente se tamiza una parte del granulado regenerado ya tratado y se determina la granulometría ciertas porciones o fracciones de grano. Luego el mezclador previsto para efectuar el recubrimiento de la superficie del granulado regenerado se llena con cierta cantidad del granulado regenerado cuya granulometría ha sido determinada y se acciona con la misma energía que debe aplicarse para efectuar el recubrimiento. Después se analiza el granulado regenerado para ver las variaciones de granulometría, utilizando los mismos tamices respecto a las fracciones de grano. Si la granulometría no ha variado, el granulado regenerado es óptimo y se puede utilizar para los fines de la presente invención. Si la granulometría varía entre 0 y 20, en concreto entre 5 y 10% en masa, ya sea en cantidad positiva o negativa para fracción de grano, el granulado regenerado aún es utilizable, es decir, también se puede usar, siempre que en una o más fracciones varíe dentro del intervalo arriba indicado.

25 En el mezclador elegido, la selección de un granulado regenerado de este tipo, resistente al desgaste, garantiza que su robusta granulometría aguante incólume el proceso de mezcla con un agente de recubrimiento según la presente invención en el mismo mezclador utilizado para recubrir la superficie o en uno similar. Como resultado, el granulado regenerado recubierto permanece dimensionalmente estable, p.ej. al incorporarlo a una mezcla seca de hormigón refractario en un mezclador análogo empleado para tal fin, es decir, no se desmenuza ni se desmorona y la capa superficial según la presente invención mantiene su efectividad en un medio acuoso de masa fresca destinado a la elaboración de un producto no moldeado resistente al fuego. Por esta razón, en el ensayo de resistencia al desgaste y, sobre todo para efectuar el recubrimiento, se usan preferentemente mezcladores que actúan sobre la composición con una energía de mezclado idéntica o comparable.

30 Según la presente invención, además de emplear granulometrías de resistencia prefijada, la superficie de los granos se recubre para evitar que penetre agua desde fuera, p.ej. al mezclar una masa fresca de un producto no moldeado resistente al fuego o de un hormigón refractario, o para que, como máximo, penetre en el grano un 5, en concreto entre un 0,2 y un 2% en masa de agua respecto al granulado.

35 Hay muchas posibilidades y materiales para recubrir las partículas del granulado de manera que luego no penetre agua en los granos o solo muy poca. Sin embargo no basta con ello para que el granulado se pueda utilizar en la elaboración de productos no moldeados resistentes al fuego. En el marco de la presente invención se vio que debe tenerse en cuenta el pH resultante en un medio acuoso que contiene el granulado. Cuando el pH está comprendido entre 6 y 9, concretamente entre 6 y 8,5 en el caso de los productos ricos en arcilla y entre 8 y 12 en el caso de los productos magnésicos, el granulado recubierto se puede emplear como está previsto en mezclas destinadas a la elaboración de productos acuosos no moldeados resistentes al fuego. Por consiguiente se descartan los materiales de recubrimiento que en el medio acuoso no pueden garantizar un valor del pH dentro del intervalo arriba indicado o que debido al pH resultante pueden alterar o incluso descomponer el medio.

40 En este aspecto el material o agente de recubrimiento debe actuar sinérgicamente, no solo evitando la penetración total o en gran parte de agua, sino también, al menos, contribuir a que el pH del granulado en un medio acuoso quede estabilizado en el intervalo arriba indicado o garantizar que así sea.

45 En el marco de la presente invención se pudieron encontrar dos materiales de recubrimiento, con los cuales se pueden garantizar las características de pH del granulado arriba citadas.

65

Según una primera forma de ejecución de la presente invención la superficie exterior de las partículas del granulado se recubre con un agente acuoso hidrofobante. Este recubrimiento posee un espesor nanométrico. El espesor de la capa no se puede cuantificar exactamente, pero en cualquier caso es de tamaño nanométrico.

5 Para preparar un granulado regenerado recubierto de este modo, primero hay determinar su valor de pH en el medio acuoso antes de efectuar el recubrimiento. Este pH depende del valor pH del material refractario, p.ej. de la bauxita o de la mullita, del granulado regenerado y también de las adherencias, como p.ej. de componentes de los ligantes endurecidos y/o de las fibras de refuerzo y/o de las partículas de carbono. Luego se puede seleccionar un agente hidrofobante cuyo pH dé un valor comprendido en el intervalo arriba indicado, 6 y 9 (producto rico en arcilla) y entre 10 9 y 12 (producto magnesítico) en combinación con el pH del granulado regenerado no recubierto. El especialista puede llevar a cabo fácilmente esta etapa del proceso, siguiendo estas instrucciones de la presente invención, sin necesidad de trabajos de investigación.

15 En el marco de la presente invención se comprobó que ambos valores del pH, o sea el pH del granulado regenerado no recubierto y el pH del agente de recubrimiento, pueden influirse mutuamente y seleccionando un agente de recubrimiento capaz de regular el pH se puede ajustar óptimamente el valor pH del granulado regenerado recubierto. Un valor del pH fuera del intervalo arriba indicado puede afectar a la reología de una masa fresca endurecible y/o al desarrollo de las fases de fraguado mineral del ligante que garantizan la resistencia de la masa sólida del producto resistente al fuego no moldeado, hasta el punto de no lograr o al menos perjudicar en gran medida la consistencia 20 plástica necesaria (procesabilidad) de la masa fresca y/o el debido desarrollo de la resistencia.

Teniendo en cuenta los antedichos criterios de selección, la presente invención ha averiguado que los siguientes productos, ya conocidos, son hidrofobantes acuosos idóneos para los granulados regenerados resistentes al fuego:

25 Polímeros de Si como p.ej. silanos, siloxanos, resinas de silicona, derivados de silicio, vidrios solubles, soles de sílice y sus mezclas y estearatos, p.ej. en forma de jabones metálicos.

30 Una vez aplicados, estos agentes son hidrofobantes, permeables al vapor de agua y suficientemente duraderos, y por consiguiente el granulado regenerado recubierto se mantiene estable durante bastante tiempo. Los agentes hidrofobantes acuosos se emplean preferiblemente con un contenido de agua comprendido entre 0 y 99, sobre todo entre 30 y 70% en masa respecto al agente hidrofobante.

35 Para llevar a cabo la hidrofobación los granulados se mezclan con el agente hidrofobante, p.ej. en un mezclador como el arriba descrito, p.ej. se pulverizan eligiendo la cantidad añadida de agente hidrofobante de manera que el producto recubierto quede con la superficie homogéneamente hidrofobada y lleve entre 0,1 y 1,5, sobre todo entre 0,5 y 1,0% en masa de agente hidrofobante. Con menor cantidad la hidrofobación sería insuficiente y por lo tanto los granos absorberían demasiada agua y el ajuste del pH sería incorrecto. En caso de una sobredosificación queda demasiado agente hidrofobante libre en la mezcla seca y debido a su afinidad por otros componentes minerales en contacto con él busca otras superficies, con lo cual toda la mezcla seca puede adquirir carácter hidrófobo. Además la masa seca del grano regenerado tratado cuesta mucho más de configurar. Durante la hidrofobación el agente hidrofobante recubre la superficie exterior y también especialmente la superficie de los poros accesible desde fuera. 40

45 Sin embargo, una vez hidrofobado, el producto de granulado regenerado todavía no es adecuado para elaborar mezclas secas de fábrica destinadas a productos refractarios no moldeados. En general los productos refractarios no moldeados se llevan al mercado como mezclas secas de fábrica, especialmente empaquetadas o almacenadas a granel, cuya composición es conocida. Dichas mezclas se producen en una fábrica y solo hace falta amasarlas con agua, pues ya contiene todos los demás componentes de una mezcla seca que son necesarios para los productos no moldeados resistentes al fuego. La proporción de agente hidrofobante que lleva el granulado regenerado tras el recubrimiento es tan elevada que su contenido de agua en la mezcla seca de fábrica especialmente empaquetada o almacenada a granel en contenedores puede producir un fraguado - p.ej. la formación de una fase hidratada - del 50 ligante de la mezcla seca. Por consiguiente también es una característica de la presente invención que el granulado regenerado se deseca después de mezclarlo con el agente hidrofobante acuoso, p.ej. a temperaturas de hasta 110, sobre todo entre 20 y 70°C con unos contenidos de humedad residual entre 0 y 0,5, sobre todo entre 0 y 0,3% en masa respecto al granulado regenerado.

55 A partir de estos granulados regenerados desecados, con la superficie recubierta según la presente invención, se pueden elaborar mezclas secas de fábrica para la producción de artículos no moldeados resistentes al fuego que están basados en las recetas corrientes de mercado, pero que en vez de granulados refractarios de materia prima original contienen como árido granulados regenerados recubiertos superficialmente según la presente invención, en una proporción de hasta el 100% en masa respecto a la parte de áridos, en concreto entre 1 y 80, sobre todo entre 60 10 y 70% en masa respecto a la parte de áridos.

65 El especialista conoce cómo están formuladas las recetas corrientes de mezclas secas de fábrica para hormigones refractarios u otros productos no moldeados resistentes al fuego y en la literatura técnica, p.ej. en la publicación "Schriftenreihe Spezialbetone Band 4" arriba citada se describen detalladamente. Lo nuevo en estos productos corrientes es solamente el contenido de un granulado regenerado con la superficie recubierta según la presente invención o la sustitución por un granulado de la presente invención como árido del mismo tipo, es decir con una

mineralogía y un quimismo comparables, sobre todo iguales, respecto al material refractario original utilizado hasta la fecha en la misma receta.

5 El recubrimiento de un granulado regenerado con el agente hidrofobante en un mezclador se efectúa en concreto pulverizando el agente hidrofobante en el mezclador durante el proceso de mezclado o añadiéndolo antes o durante el proceso de mezclado.

10 Según otra forma de ejecución la presente invención permite recubrir al menos la superficie exterior, sin la superficie de los poros, de las partículas de los granulados regenerados antedichos, obtenidos mediante el acondicionamiento mecánico arriba descrito, incluyendo la determinación de la resistencia a la compresión del grano y/o al desgaste, p.ej. con una resina fenólica libre de disolvente, u otros medios de recubrimiento como los abajo mencionados, y un endurecedor adecuado para ella.

15 Como resinas fenólicas son adecuadas aquellas que tienen viscosidades entre 3000 y 200, sobre todo entre 2000 y 200 mPa*s en el intervalo de temperatura de 0 a 200, en concreto de a 140°C, porque a estas temperaturas se pueden aplicar fluidas sobre las partículas del granulado regenerado. Por tanto se usan especialmente como medio de recubrimiento: resinas fenólicas (resinas de fenol-formaldehído, resoles, novolacas), otras resinas termoplásticas, resinas poliméricas, resinas de silicona, estearatos, ceras, aceites, lacas, vidrios solubles, soles de sílice.

20 Cuando solo se aplica resina fenólica y se enfría el granulado recubierto, la superficie de las partículas del granulado suelen quedar pegajosas y por tanto el granulado no sirve para elaborar mezclas secas de fábrica destinadas a la producción de artículos no moldeados resistentes al fuego, debido a la tendencia a la formación de grumos con otros componentes de la mezcla. Por este motivo la resina fenólica se usa en combinación con un endurecedor adecuado para ella, a fin de que el recubrimiento de resina fenólica cure y quede seco. Como endurecedores son apropiados p.ej. los siguientes productos, usados en cantidades de hasta el 30, sobre todo 20% en masa respecto a la cantidad total de resina fenólica más endurecedor: ésteres, ésteres dibásicos (DBE), otras resinas (reacción de reticulación), carbonato de propileno, hexametilentetramina (HEXA o urotropina), endurecedores ácidos, endurecedores básicos, estearatos.

25 El granulado recubierto de esta manera es estable al almacenamiento y como árido puede mezclarse sin más con otros componentes de una mezcla seca de fábrica destinada a productos no moldeados resistentes al fuego, así como a productos refractarios no moldeados que llevan granulado regenerado hidrofobado según la primera forma de ejecución de la presente invención. La mezcla se puede envasar y/o almacenar en sacos o en "big bags", al igual que en el caso de la primera forma de ejecución.

30 La proporción del recubrimiento de resina fenólica/endurecedor es de 0,1 hasta 10, en concreto de 1 hasta 5% en masa respecto al granulado regenerado y en general su espesor es menor de 1 mm. El espesor está comprendido preferiblemente entre 0,1 y 2,0, sobre todo entre 0,1 y 1,0 mm. La superficie exterior es uniforme y según la presente invención está recubierta en más del 90%, sobre todo al 100%. Además también se pueden recubrir las superficies de los poros abiertos.

35 El uso de resinas fenólicas en la fabricación de productos refractarios es conocido. Las resinas fenólicas sirven de ligante y carbonífero. En cambio su uso en combinación con un endurecedor para recubrir granulados de materias refractarias procedentes de materiales arrancados o gastados – como en la presente invención – es nuevo.

40 Evidentemente los granulados regenerados recubiertos con resina fenólica y endurecedor solo se pueden usar en recetas de fabricación de productos refractarios no moldeados que contengan carbono, mientras que los granulados regenerados hidrofobados superficialmente según la presente invención se pueden utilizar tanto para productos refractarios no moldeados exentos de carbono como para productos refractarios moldeados. De manera análoga los granulados regenerados recubiertos con resina fenólica/endurecedor también se pueden emplear para productos refractarios moldeados.

45 El recubrimiento de granulados regenerados con asfalto o con materiales bituminosos, en particular de granulados procedentes de la rotura de placas deslizantes, es conocido. Este recubrimiento se lleva a cabo para combinar el granulado regenerado con un carbonífero. Estos granulados regenerados recubiertos se utilizan en la elaboración de productos refractarios prensados que contienen carbono, a partir de recetas exentas de agua. En la fabricación de productos moldeados y prensados no molesta una pequeña pegajosidad del asfalto o de los materiales bituminosos o un pH inapropiado. Sin embargo los granulados regenerados conocidos, recubiertos con asfalto, no sirven para fabricar productos refractarios no moldeados, porque no pueden garantizar las propiedades esenciales según la presente invención arriba descritas.

50 En este caso los granulados regenerados recubiertos con resina fenólica/endurecedor se elaboran preferiblemente también en un mezclador, equivalente al empleado para la resistencia al desgaste del grano. Para ello se utiliza una mezcla caliente de resina fenólica fluida y endurecedor líquido o sólido, la cual se añade al mezclador que contiene el granulado regenerado y se mezcla hasta obtener el recubrimiento deseado y a continuación se enfría. O bien la resina fenólica y el endurecedor se introducen en el mezclador como productos secos en forma de copos o perlas,

p.ej. junto con granulado regenerado o después o antes de introducir el granulado regenerado en el mezclador, a continuación se mezcla y se aporta energía térmica al mezclador, con lo cual el medio de recubrimiento se licua y se deposita en la superficie de las partículas del granulado. Luego se deja enfriar la mezcla, con lo cual el recubrimiento se endurece y se seca, sellando la superficie de las partículas del granulado regenerado e hidrofobándolo mediante el recubrimiento de resina fenólica/endurecedor. El recubrimiento, p.ej. con una capa de resina fenólica/endurecedor, se puede realizar a temperatura ambiente. Según este proceso se aplican resinas líquidas a temperatura ambiente (p.ej. resoles) sobre el granulado, también a temperatura ambiente, y se mezcla con el correspondiente endurecedor específicamente establecido (p.ej. DBE, carbonato de propileno). El endurecimiento tiene lugar igualmente a la temperatura ambiente.

En esta forma de ejecución de la presente invención también se trata de elegir una composición de resina fenólica/endurecedor que dé un recubrimiento cuyo valor de pH resultante en un medio acuoso esté comprendido entre 6 y 9 para productos ricos en arcilla y entre 9 y 12 para productos magnésíficos. En este sentido se pueden usar todos los correspondientes medios de recubrimiento y endurecedores conocidos.

Por consiguiente, la presente invención muestra un camino para que en general los granulados regenerados procedentes de materiales refractarios arrancados o gastados se puedan emplear en la elaboración de productos no moldeados resistentes al fuego, sin necesidad de un reacondicionamiento complejo del granulado respecto a las variaciones químicas y mineralógicas y las adherencias sufridas en su uso primario. Tras una preparación mecánica, el granulado regenerado se deja tal cual y solo se recubre con agentes o materiales escogidos, de tal modo que las alteraciones sufridas por el material refractario original durante su uso primario permanecen invariables en la nueva utilización del granulado regenerado en un producto refractario no moldeado y se puede aprovechar la resistencia al fuego de los componentes del granulado regenerado. De esta manera el nuevo granulado regenerado se convierte en un sustituto secundario valioso y económico de los materiales refractarios usados originalmente.

El nuevo granulado regenerado recubierto es reconocible por los componentes de sus granos y el recubrimiento. Los componentes esenciales son principalmente el material refractario, p.ej. bauxita y/o mullita y/o corindón (BFA y WFA) y/o andalusita y/o magnesita y/o arcilla refractaria y en menor medida ligantes endurecidos resistentes al fuego, p.ej. en forma de carbono y/o compuestos de silicio (vidrios solubles y soles de sílice) y/o cementos de calcio-aluminato y/o minerales de una combinación cerámica y/o compuestos de fosfato y/o cementos de calcio-silicato.

El granulado regenerado, mezclado primero mecánicamente para uniformizar la mineralogía, el quimismo y las adherencias del material inhomogéneo arrancado o gastado - que puede proceder de un solo lugar de extracción, p.ej. de una determinada zona de un horno de cemento, o de distintos sitios de extracción del mismo material de revestimiento, p.ej. de varios hornos de cemento - posee granos cuyo material refractario ha sido alterado por la acción de la energía térmica y el contacto con p.ej. metales fundidos y escorias en su punto de instalación original, así como granos procedentes de zonas de revestimientos que en su punto original de instalación no han sufrido ninguna o pocas alteraciones debidas a la energía térmica y a metales fundidos o escorias; por tanto puede haber granos que como material refractario aún constan de la materia primaria o presentan mineralógicamente la materia primaria y solo porosidad alta. En este sentido un granulado regenerado recubierto según la presente invención se puede identificar sin más como tal, p.ej. mediante análisis mineralógicos y/o químicos del granulado.

La presente invención se caracteriza especialmente por un granulado regenerado resistente al fuego procedente de material refractario arrancado y/o gastado cuyos granos llevan la superficie recubierta por un medio hidrófobo que consta de

- a) un agente hidrofobante
- o
- b) una combinación de un medio de recubrimiento propuesto según la presente invención, p.ej. una resina fenólica, y un endurecedor de la misma,
- de modo que el granulado tiene en concreto
- c) un valor del pH entre 6 y 9, preferiblemente entre 6 y 8,5 (rico en arcilla), y entre 9 y 12 (magnésifico) en un medio acuoso,
- d) una resistencia a la compresión del grano según norma DIN 4226 parte 3 o EN 13055-1/2002 comprendida entre 8 y 150, sobre todo entre 15 y 100 N/mm².

También resulta ventajoso elegir el agente hidrofobante del grupo de los polímeros de silicio

o que el espesor del recubrimiento aplicado sobre los granos sea de escala nanométrica y el granulado lleve una cantidad de medio de recubrimiento comprendida entre 0,1 y 1,5, sobre todo entre 0,5 y 1,0% en masa

o que la resina fenólica del recubrimiento de resina fenólica/endurecedor tenga unas viscosidades entre 3000 y 200, sobre todo entre 2000 y 200 mPa*s en el intervalo de temperatura de 0 a 200

o que la resina fenólica se elija del grupo formado por compuestos de resina fenólica como p.ej. resoles, novolacas, y el endurecedor de acuerdo con la resina respectiva. Se prefieren p.ej. los siguientes grupos: hexametilentetramina (HEXA o urotropina), carbonato de propileno, ésteres dibásicos (DBE)

o

que la cantidad de recubrimiento de resina fenólica/endurecedor respecto al granulado esté comprendida entre 0,1 y 15, sobre todo entre 1 y 5% en masa, y en concreto que la cantidad de endurecedor respecto a la mezcla de resina fenólica y endurecedor esté comprendida entre 0 y 30, sobre todo entre 0 y 20% en masa, de modo que el espesor del recubrimiento de los granos sea preferiblemente de 1 mm como máximo y en particular esté comprendido entre 0,1 y 1,0 mm, y el recubrimiento cubra preferiblemente más del 90% de la superficie, sobre todo el 100%.

El método de la presente invención para elaborar un granulado regenerado según la misma consiste en recubrir un material refractario arrancado o usado, reacondicionado mecánicamente, con un medio de recubrimiento en un mezclador, efectuando los pasos siguientes:

a) se selecciona un granulado regenerado reacondicionado cuya resistencia a la compresión del grano esté comprendida entre 8 y 150, sobre todo entre 15 y 100 N/mm²,

b) las partículas del granulado escogido se recubren

b1) con un agente hidrofobante

o

b2) con una resina fenólica y un endurecedor de la misma,

c) se escoge un medio de recubrimiento que garantice para el granulado recubierto un valor de pH entre 6 y 9, sobre todo entre 6 y 8,5 para materiales ricos en arcilla y entre 9 y 12 para materiales magnésicos, en un medio acuoso.

También es ventajoso determinar la resistencia al desgaste del granulado preparado mecánicamente, tomando una parte del mismo antes de recubrirlo en un mezclador como el previsto para llevar a cabo el recubrimiento y antes de emplearlo en la elaboración de una mezcla seca de fábrica destinada a productos no moldeados resistentes al fuego, y mezclándolo en el mezclador durante un tiempo prefijado para comprobar luego la resistencia al desgaste

o

elegir el agente hidrofobante del grupo de los polímeros de silicio, de modo que tenga preferiblemente un contenido de agua entre 0 y 80, sobre todo entre 30 y 70% en masa

o

secar el granulado recubierto hasta que su contenido residual de agua esté comprendido entre 0,0 y 0,5, sobre todo entre 0,0 y 0,3% en masa

o

pulverizar el agente hidrofobante en el mezclador durante el mezclado

o

elegir una resina fenólica del grupo de los compuestos de resina fenólica

o

introducir en el mezclador la resina fenólica fluida a temperaturas entre 0 y 200, sobre todo entre 0 y 140°C

o

elegir un endurecedor de acuerdo con la correspondiente resina, p.ej. del siguiente grupo: hexametilentetramina (HEXA o urotropina), carbonato de propileno, ésteres dibásicos (DBE)

o

introducir en el mezclador la resina fenólica y el endurecedor en forma seca, calentar la mezcla a temperaturas entre 0 y 200, sobre todo entre 0 y 140°C en el mezclador y a continuación enfriarla a la temperatura ambiente

o

emplear una cantidad de resina fenólica/endurecedor entre 0 y 10, sobre todo entre 1 y 5% en masa respecto al granulado regenerado, siendo la cantidad de endurecedor del 0 al 30, sobre todo del 0 al 20% en masa respecto a la resina fenólica.

REIVINDICACIONES

1. Granulado regenerado resistente al fuego procedente de material refractario de derribo y/o usado, preparado mecánicamente, cuyas partículas llevan un recubrimiento superficial de un medio hidrófobo que consta de
 - 5 a) un agente hidrofobante
o
 - b) una combinación de una resina fenólica y un endurecedor de la misma, de modo que el granulado tiene en concreto
 - 10 c) un valor de pH entre 6 y 12 para materiales ricos en arcilla y entre 9 y 12 para materiales magnesíticos en un medio acuoso,
 - d) una resistencia a la compresión del grano según norma DIN 4226 parte 3 o EN 13055-1/2002 comprendida entre 8 y 150 N/mm².
2. Granulado regenerado según la reivindicación 1, caracterizado porque el valor del pH está comprendido entre 6 y 9, preferiblemente entre 6 y 8,5, para materiales ricos en arcilla.
3. Granulado regenerado según la reivindicación 1 y/o 2, caracterizado porque la resistencia a la compresión del grano está comprendida entre 15 y 100 N/mm².
- 20 4. Granulado regenerado según una o más de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque el agente hidrofobante se elige del grupo de los polímeros de silicio.
5. Granulado regenerado según la reivindicación 4, caracterizado porque el espesor de recubrimiento de los granos es de escala nanométrica y el granulado lleva una cantidad del medio de recubrimiento comprendida entre 0,1 y 5,0, sobre todo entre 0,5 y 1,0% en masa.
- 25 6. Granulado regenerado según la reivindicación 5, caracterizado porque la resina fenólica del recubrimiento de resina fenólica/endurecedor tiene una viscosidad comprendida entre 3000 y 200, sobre todo entre 2000 y 200 mPa*s en el intervalo de temperatura comprendido entre 0 y 200°C.
- 30 7. Granulado regenerado según la reivindicación 6, caracterizado porque la resina fenólica se elige del grupo de compuestos de resina fenólica, p.ej. en forma de resoles o novolacas, y el endurecedor, de acuerdo con la resina respectiva, se elige p.ej. del grupo siguiente: hexametilentetramina (HEXA o urotropina), carbonato de propileno, ésteres dibásicos (DBE).
- 35 8. Granulado regenerado según la reivindicación 6 y/o 7, caracterizado porque la cantidad de recubrimiento de resina fenólica/endurecedor respecto al granulado está comprendida entre 0,1 y 15, sobre todo entre 1 y 5% en masa y la cantidad de endurecedor respecto a la mezcla de resina fenólica y endurecedor es de hasta un 30, sobre todo hasta un 20% en masa, y el espesor del recubrimiento de los granos es preferiblemente de 1 mm como máximo y en concreto de 0,1 a 1,0 mm, de modo que la superficie recubierta es mayor del 90%, sobre todo del 100%.
- 40 9. Método para elaborar un granulado regenerado según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, el cual consiste en recubrir un material refractario arrancado o usado, reacondicionado mecánicamente, con un medio de recubrimiento en un mezclador, caracterizado porque consta de los pasos siguientes:
 - 45 a) se selecciona un granulado reacondicionado, seleccionado de material arrancado o usado, cuya resistencia a la compresión del grano esté comprendida entre 8 y 150 N/mm²,
 - b) las partículas del granulado escogido se recubren
 - 50 b1) con un agente hidrofobante
o
 - b2) con una resina fenólica y un endurecedor de la misma,
 - c) se escoge un medio de recubrimiento que garantice para el granulado recubierto un valor de pH entre 6 y 9 para productos ricos en arcilla y entre 9 y 12 para productos magnesíticos en un medio acuoso, midiendo el pH del granulado no recubierto en el medio acuoso, y luego se escoge un agente hidrofobante o una resina fenólica y un endurecedor de la misma que en combinación con el pH del granulado dé un valor de pH comprendido en el intervalo señalado.
 - 55
10. Método según la reivindicación 9, caracterizado porque se elige un granulado procedente de material de derribo o usado cuya resistencia a la compresión del grano está comprendida entre 15 y 100 N/mm².
- 60 11. Método según la reivindicación 9 y/o 10, caracterizado porque se selecciona un medio de recubrimiento que garantice para el granulado recubierto en un medio acuoso un valor de pH comprendido entre 6 y 8,5 para productos ricos en arcilla.
- 65 12. Método según una o más de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque una parte del granulado preparado mecánicamente se ensaya antes del recubrimiento en un mezclador como el previsto para la realización

del recubrimiento y para la reciclaje del granulado recubierto en una mezcla seca de fábrica destinada a productos refractarios no moldeados, con el fin de determinar la resistencia al desgaste del granulado, mezclándolo en el mezclador durante un tiempo prefijado para comprobar luego la resistencia al desgaste

- 5 13. Método según una o más de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado porque los agentes hidrofobantes se eligen del grupo de los polímeros de silicio, p.ej. en forma de silanos, siloxanos, resinas de silicona, de manera que el agente hidrofobante tiene un contenido de humedad comprendido entre 0 y 80, sobre todo entre 30 y 70% en masa.
- 10 14. Método según la reivindicación 13, caracterizado porque el granulado recubierto se seca hasta quedar con un contenido residual de agua entre 0 y 0,5, sobre todo entre 0 y 0,3% en masa.
- 15 15. Método según una o varias de las reivindicaciones 9 a 14, caracterizado porque el agente hidrofobante se pulveriza en el mezclador durante el mezclado.
- 15 16. Método según la reivindicación 9, caracterizado porque se elige una resina fenólica del grupo de los resoles y novolacas.
- 20 17. Método según la reivindicación 16, caracterizado porque la resina fenólica se introduce en el mezclador muy fluida, a temperaturas entre 0 y 200, sobre todo entre 0 y 140°C.
- 25 18. Método según una o varias de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado porque el endurecedor de acuerdo con la correspondiente resina se selecciona p.ej. del siguiente grupo: hexametilentetramina (HEXA o urotropina), carbonato de propileno, ésteres dibásicos (DBE).
- 25 19. Método según la reivindicación 18, caracterizado porque la resina fenólica y el endurecedor se introducen en forma seca en el mezclador, la mezcla se calienta a temperaturas entre 0 y 200, sobre todo entre 0 y 140°C en el mezclador y a continuación se enfría a la temperatura ambiente.
- 30 20. Método según una o más de las reivindicaciones 16 a 19, caracterizado porque se usa una cantidad de resina fenólica/endurecedor comprendida entre 0,1 y 15, sobre todo entre 1 y 5% en masa respecto al granulado regenerado, siendo la cantidad de endurecedor del 0 al 30, sobre todo del 0 al 20% en masa respecto a la resina fenólica.
- 35 21. Utilización de un granulado regenerado resistente al fuego según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, preparado según una o varias de las reivindicaciones 9 a 20, en mezclas secas de fábrica que llevan al menos un ligante y al menos un árido y dado el caso al menos un aditivo y/o al menos una carga y que sirven para fabricar productos refractarios no moldeados, de modo que las mezclas secas de fábrica, en lugar de granulados refractarios de materiales primarios contienen hasta el 100%, respecto a la parte de áridos, de granulados regenerados cuya superficie está recubierta según la presente invención, en concreto 1 hasta 80, sobre todo entre 10 y 70% en masa respecto a la parte de áridos.
- 40 22. Utilización según la reivindicación 21 en mezclas secas de fábrica para hormigones refractarios.