

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 688**

21 Número de solicitud: 201431208

51 Int. Cl.:

C22B 1/242 (2006.01)

C23G 1/36 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

06.08.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

13.05.2015

71 Solicitantes:

HORMIGONES Y MORTEROS AGOTE, S.L.U.

(100.0%)

Pol. Ind. Agote, s/n

20740 Zestoa (Gipuzkoa) ES

72 Inventor/es:

ETXEBERRÍA OLAIZOLA, Modesto

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

54 Título: **Procedimiento de fabricación de briquetas a partir de lodos de decapantes y briqueta obtenida por dicho procedimiento**

57 Resumen:

Procedimiento de fabricación de briquetas a partir de lodos de decapantes y briqueta obtenida por dicho procedimiento, donde el procedimiento comprende las etapas de: preparación del lodo de decapante con rebajado de su humedad hasta valores comprendidos entre el 15% y 30%, tamizado y pelletizado del lodo de decapante desecado, mezcla de una proporción de lodo preparado comprendida entre el 70% y el 80% peso, y carburo de silicio en proporción comprendida entre el 20% y el 30% en peso, y aglomerado en briqueta; mientras que la briqueta comprende: secante/aglomerante en proporción comprendida entre el 5%-15%, en peso, aditivos acelerantes de la hidratación del secante en proporción comprendida entre el 0,5%-2%, en peso, carburo de silicio en proporción comprendida entre el 20%-30%, en peso, y lodo de decapante en la proporción restante, en peso.

ES 2 535 688 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de briquetas a partir de lodos de decapantes y briqueta obtenida por dicho procedimiento

5

OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de briquetas a partir de lodos de decapantes, y a la briqueta obtenida por dicho procedimiento

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El decapado es un procedimiento de eliminación de óxido y cascarilla de la superficie metálica mediante soluciones acidas sin que se dañe la superficie metálica, utilizado en acerías.

15

Los ácidos utilizados fundamentalmente son clorhídrico y sulfúrico, a temperaturas de operación entre 60 y 80 grados.

Es necesaria la reposición del ácido según se va neutralizando, y el proceso continúa hasta que se alcanza el límite de solubilidad de cloruro ferroso en el ácido, momento en el que se agota el baño y debe renovarse.

20

Adicionalmente se suelen añadir inhibidores para proteger la superficie metálica pura, lo que supone una mayor dificultad en el tratamiento de los lodos generados tras la depuración de los baños de proceso de decapado agotados

25

Los baños agotados contienen ácido residual, cloruros de hierro y zinc, aleantes de los aceros, y los inhibidores. Además pueden contener desengrasantes y grasas emulsionadas si el desengrasado se realiza en el baño de decapado también.

30

Además, la utilización de ácido clorhídrico puede suponer la existencia de metales pesados y/o metaloides

Los baños de decapado agotados son residuos peligrosos (LER 190813), y requieren tratamiento mediante gestor de residuos, tratamiento que suele incluir precipitación y neutralización. Diversos tratamientos en estudio comprenden depuraciones físico químicas, entre las que se incluye la regeneración térmica del ácido clorhídrico, recuperación de metales (especialmente zinc) mediante electrolisis -que no resulta normalmente rentable y además precisa electrolisis por membrana para evitar la regeneración de cloro molecular con el consiguiente encarecimiento-, extracción por disolventes orgánicos, aún no viable económicamente, precipitación del cloruro de zinc, tampoco rentable, etc

35

40

Por esta razón el tratamiento habitual de los lodos comprende su prensado, secado y granulación, antes de su reutilización o depósito en vertederos especiales. En esta reutilización no se contempla la reintroducción en los hornos de arco, debido a la propia humedad de los lodos.

45

Efectivamente, el grado de humedad en la materia a introducir en los hornos de arco es un factor crítico, ya que una humedad excesiva conlleva el riesgo de explosión, al pasar súbitamente el agua a estado gaseoso por el elevado gradiente de temperaturas. Por esta razón, los lodos deben recibir un tratamiento de secado para conseguir el secado conveniente para la fabricación. Este tratamiento de secado ralentiza la producción de briquetas basadas en estos lodos de decapante,

50

con el inconveniente de que en el posterior embriquetado, que se realiza en proceso de fabricación de hormigón tradicional, implica nuevamente la adición de agua y el riesgo de sobrepasar el límite de humedad.

5 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

El procedimiento de la invención sirve para la fabricación de briquetas a partir de lodos de decapantes de acerías, briquetas que son adecuadas para reintroducción en los hornos de arco como un elemento más de carga, para recuperar los metales pesados incluidos en las mismas, procedentes de los lodos de decapado.

Igualmente el alcance de la invención abarca a la briqueta obtenida por el procedimiento de la invención. Estas briquetas presentan una dureza mínima de 12MPa, y su utilización permite recuperar en un 80 y 90% los metales pesados contenidos en los lodos. Además, la utilización de la briqueta de la invención genera elementos favorables para espumar la escoria, lo que conlleva un aumento en la vida del refractario y un menor contenido de metales en la escoria generada.

De acuerdo con la invención, el procedimiento comprende las etapas de:

- preparación del lodo de decapante con rebajado de su humedad hasta valores comprendidos entre el 15% y 30%,
- tamizado y pelletizado del lodo de decapante desecado,
- mezcla de una proporción de lodo preparado comprendida entre el 70% y el 80% peso, y carburo de silicio en proporción comprendida entre el 20% y el 30% en peso, y
- aglomerado en briqueta.

El rebajado de la humedad realizado en la etapa de preparación del lodo de decapante comprende la adición de un secante/aglomerante en proporción comprendida entre el 7,14% y el 18,75% en peso respecto al peso de lodo de decapante entrante, mientras que el secante/aglomerante a utilizar preferentemente será cal, y/o cementos.

Para acelerar la etapa de aglomerado en briqueta, la invención ha previsto la adición de aditivos acelerantes de la hidratación del secante/aglomerante, en proporciones comprendidas entre el 0,5% y el 2,5% en peso. La inclusión de estos aditivos, preferentemente silicatos y/o nitratos con la adición de superplastificadores basados en policarboxilatos y/o poliéteres, se realiza en la etapa de aglomerado en briqueta

Con este procedimiento se consigue ajustar el grado de humedad del lodo de decapante, antes del embriquetado, a los valores óptimos para realizar el embriquetado con una mínima o nula aportación de agua, consiguiendo por un lado evitar la ralentización en la producción de la briqueta, y por otro lado conseguir un grado de humedad máximo en la misma terminada del 15%.

La invención también ha previsto que la etapa de preparación del lodo de decapante adicionalmente comprenda la adición de polvo de acería en proporción comprendida entre el 0,714% y el 25% en peso respecto al peso de lodo de decapante entrante, previamente a la adición del secante/aglomerante y/o la adición de cascarilla de laminación en proporción comprendida entre el 0,714% y el 31,25% en peso, previamente a la adición del secante/aglomerante.

La briqueta obtenida por el procedimiento de la invención, por tanto comprende:

- secante/aglomerante en proporción comprendida entre el 5%-15%, en peso,

-aditivos acelerantes de la hidratación del secante en proporción comprendida entre el 0,5%-2%, en peso,
-carburo de silicio en proporción comprendida entre el 20%-30%, en peso, y
-lodo de decapante en la proporción restante, en peso,

5

siendo estas proporciones las finalistas, que serán las resultantes en la composición final de la briqueta de la adición de las proporciones de las diferentes sustancias en cada etapa del procedimiento de la invención, según se ha descrito. Por ejemplo, las proporciones de adición del secante/aglomerante en la etapa de preparación del lodo de decapante son mayores que en la proporción finalista, ya que en ésta quedan disminuidas o ponderadas en la constitución final por la adición del carburo de silicio al lodo preparado.

10

15

Además, la briqueta obtenida tiene una humedad máxima de un 15%, una rotura a compresión mínima de 12MPa y una densidad aproximada de $1250 \pm 10\%$ kgs/m³, cumpliendo a la perfección los parámetros necesarios para su introducción en hornos de arco

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

20

El procedimiento de fabricación de briquetas a partir de lodos de decapantes comprende las etapas de:

25

-preparación del lodo de decapante con rebajado de su humedad hasta valores comprendidos entre el 15% y 30%,
-tamizado y pelletizado del lodo de decapante desecado,
-mezcla de una proporción de lodo preparado comprendida entre el 70% y el 80% peso, y carburo de silicio en proporción comprendida entre el 20% y el 30% en peso, y
-aglomerado en briqueta.

30

El secado de los lodos de decapante es necesario ya que su humedad es demasiado elevada para el embriquetado. Mediante la utilización de un secante/aglomerante se consigue la doble finalidad de rebajar el contenido de humedad del lodo, y de incluir el aglomerante que precisa el embriquetado, si bien previamente a esto es necesario el tamizado para conseguir uniformizar el grado de humedad y la distribución del secante/aglomerante. Tras el tamizado se obtienen los pellets que serán embriquetados mediante la aplicación de presión.

35

El rebajado de la humedad realizado en la etapa de preparación del lodo de decapante comprende la adición de un secante/aglomerante en proporción comprendida entre el 10,3% y el 16,7% en peso respecto al peso de lodo de decapante entrante. Este secante/aglomerante preferentemente será cal, y/o cemento.

40

Adicionalmente se ha previsto la inclusión de una etapa de adición de aditivos acelerantes de la hidratación del secante/aglomerante, en proporciones comprendidas entre el 0,5% y el 2,5% en peso, en la etapa de aglomerado en briqueta, lo cual acelerará el embriquetado. Estos aditivos acelerantes comprenden idealmente silicatos y/o nitratos con la adición de superplastificadores basados en policarboxilatos y/o poliéteres, que son reductores de agua, consiguiendo un mezclado con mínima adición de agua o sin adición de agua directamente, además del efecto acelerante del embriquetado

45

50

También se ha previsto que la etapa de preparación del lodo de decapante adicionalmente comprenda la adición de polvo de aceria en proporción comprendida entre el 0,714% y el 25% en peso respecto al peso de lodo de decapante entrante, previamente a la adición del secante/aglomerante y/o la adición de cascarilla de laminación en proporción comprendida entre

el 0,714% y el 31,25% en peso, previamente a la adición del secante/aglomerante.

Por su parte, la briqueta de la invención, en su composición finalista comprende:

- 5 -secante/aglomerante en proporción comprendida entre el 5%-15%, en peso,
 - aditivos acelerantes de la hidratación del secante en proporción comprendida entre el 0,5%-2%, en peso,
 - carburo de silicio en proporción comprendida entre el 20%-30%, en peso, y
 - lodo de decapante en la proporción restante, en peso.
- En la composición más ideal, comprenderá:
- 10 -secante/aglomerante en proporción del 10%, en peso,
 - aditivos acelerantes de la hidratación del secante en proporción del 1%, en peso,
 - carburo de silicio en proporción del 25%, en peso, y
 - lodo de decapante en proporción del 64%, en peso.
- 15 El secante/aglomerante idealmente será cal y/o cementos, mientras que los aditivos acelerantes comprenderán silicatos y/o nitratos con la adición de superplastificadores basados en policarboxilatos y/o poliéteres.
- 20 Adicionalmente, además, la briqueta de la invención puede comprender polvo de acería en proporción comprendida entre el 0,5% y el 20%, y/o cascarilla de laminación en una proporción comprendida entre el 0,5% y el 25% en peso.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de fabricación de briquetas a partir de lodos de decapantes **caracterizado porque** comprende las etapas de:
- 5 -preparación del lodo de decapante con rebajado de su humedad hasta valores comprendidos entre el 15% y 30%,
-tamizado y pelletizado del lodo de decapante desecado,
-mezcla de una proporción de lodo preparado comprendida entre el 70% y el 80% peso, y carburo de silicio en proporción comprendida entre el 20% y el 30% en peso, y
- 10 -aglomerado en briqueta.
- 2.-Procedimiento de fabricación de briquetas a partir de lodos de decapantes según reivindicación 1 **caracterizado porque** el rebajado de la humedad realizado en la etapa de preparación del lodo de decapante comprende la adición de un secante/aglomerante en proporción comprendida entre el 7,14% y el 18,75% en peso respecto al peso de lodo de decapante entrante.
- 15
- 3.-Procedimiento de fabricación de briquetas a partir de lodos de decapantes según reivindicación 2 **caracterizado porque** el secante/aglomerante se encuentra seleccionado entre:
- 20 cal, y/o
cementos.
- 4.-Procedimiento de fabricación de briquetas a partir de lodos de decapantes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado porque** comprende una etapa de adición de aditivos acelerantes de la hidratación del secante/aglomerante, en proporciones comprendidas entre el 0,5% y el 2,5% en peso, en la etapa de aglomerado en briqueta.
- 25
- 5.-Procedimiento de fabricación de briquetas a partir de lodos de decapantes según reivindicación 4 **caracterizado porque** los aditivos acelerantes comprenden silicatos y/o nitratos con la adición de superplastificadores basados en policarboxilatos y/o poliéteres.
- 30
- 6.-Procedimiento de fabricación de briquetas a partir de lodos de decapantes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado porque** la etapa de preparación del lodo de decapante adicionalmente comprende la adición de polvo de acería en proporción comprendida entre el 0,714% y el 25% en peso respecto al peso de lodo de decapante entrante, previamente a la adición del secante/aglomerante.
- 35
- 7.-Procedimiento de fabricación de briquetas a partir de lodos de decapantes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado porque** la etapa de preparación del lodo de decapante adicionalmente comprende la adición de cascarilla de laminación en proporción comprendida entre el 0,714% y el 31,25% en peso, previamente a la adición del secante/aglomerante.
- 40
- 8.-Briqueta obtenida a partir de lodos de decapantes **caracterizada porque** comprende:
- 45 -secante/aglomerante en proporción comprendida entre el 5%-15%, en peso,
-aditivos acelerantes de la hidratación del secante en proporción comprendida entre el 0,5%-2%, en peso,
-carburo de silicio en proporción comprendida entre el 20%-30%, en peso, y
-lodo de decapante en la proporción restante, en peso.
- 50
- 9.-Briqueta obtenida a partir de lodos de decapantes según reivindicación 8 **caracterizada porque** comprende:

- secante/aglomerante en proporción del 10%, en peso,
- aditivos acelerantes de la hidratación del secante en proporción del 1%, en peso,
- carburo de silicio en proporción del 25%, en peso, y
- lodo de decapante en proporción del 64%, en peso.

5

10.-Briqueta obtenida a partir de lodos de decapantes según reivindicaciones 8 o 9 **caracterizada porque** el secante/aglomerante se encuentra seleccionado entre:
cal, y/o
cementos

10

11.-Briqueta obtenida a partir de lodos de decapantes según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10 **caracterizada porque** los aditivos acelerantes comprenden silicatos y/o nitratos con superplastificadores basados en policarboxilatos y/o poliéteres.

15

12.-Briqueta obtenida a partir de lodos de decapantes según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 **caracterizada porque** adicionalmente comprende polvo de acería en proporción comprendida entre el 0,5% y el 20%,

20

13.-Briqueta obtenida a partir de lodos de decapantes según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12 **caracterizada porque** adicionalmente comprende cascarilla de laminación en una proporción comprendida entre el 0,5% y el 25% en peso.



- ②① N.º solicitud: 201431208
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 06.08.2014
 ③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C22B1/242** (2006.01)
C23G1/36 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 4004918 A (FUKUOKA et al.) 25.01.1977, columna 2, línea 44 – columna 3, línea 9; figura 2.	1-13
A	JP 2008031549 A (HIDEZAKU) 14.02.2008, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE.	1-13
A	KR 20080112818 A (BAE JUN IL) 26.12.2008, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE.	1-13
A	KR 20110004093 A (LEE SEUNG HWAN) 13.01.2011, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE.	8-13

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
26.03.2015

Examinador
A. Rúa Aguete

Página
1/4

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

C04B, C22B, C23G

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

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, NPL, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 26.03.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-13	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-13	SI
	Reivindicaciones	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 4004918 A (FUKUOKA et al.)	25.01.1977
D02	JP 2008031549 A (HIDEZAKU)	14.02.2008
D03	KR 20080112818 A (BAE JUN IL)	26.12.2008
D04	KR 20110004093 A (LEE SEUNG HWAN)	13.01.2011

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

El objeto de la invención es el procedimiento de fabricación de briquetas a partir de lodos de decapantes de acerías que comprende las etapas de mezcla de lodos de decapante, a los que se somete a las etapas de rebajado de la humedad, tamizado y pelletizado, con carburo de silicio y posterior aglomeración en briqueta. También es objeto de la invención las briquetas obtenidas mediante dicho procedimiento, reutilizadas en los hornos de arco como un elemento más de carga para recuperar los metales pesados que contienen procedentes los lodos de decapado. Se pueden utilizar además otros residuos metalúrgicos en la composición, como son el polvo de acerías y la cascarilla de laminación.

El documento D1 divulga un procedimiento de fabricación de briquetas a partir de la mezcla de lodos de decapantes, a los que previamente se les ha rebajado su humedad, polvo de acería y cascarilla de laminación con unos ligantes orgánicos e inorgánicos y posterior aglomerado en briqueta. No se utiliza carburo de silicio en la mezcla. (Ver columna 5, líneas 57 a 62).

El documento D2 divulga el procedimiento de fabricación de briquetas a partir de lodos de decapado, polvo de acerías y cascarilla de alimentación. Posteriormente a la formación de la briqueta se añade cal y carburo de silicio para su reintroducción en el horno. (Ver resumen WPI/EPODOC).

El documento D3 divulga un procedimiento de fabricación de briquetas a partir de la mezcla de residuos procedentes de la fabricación de acero. Para la reutilización de las briquetas en la reintroducción en el horno para la recuperación de los metales valiosos se añade entonces carburo de silicio como agente reductor posteriormente a la formación de la briqueta. (Ver resumen WPI).

El documento D4 divulga una briqueta que comprende carburo de silicio y subproductos de hierro en su composición para su utilización en la fundición de hierro y la recuperación de metales. (Ver resumen WIP/EPODOC).

Ninguno de los documentos D1 a D4 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un procedimiento de fabricación de briquetas a partir de lodos de decapantes en la que se realiza la mezcla con el carburo de silicio previamente a la etapa de aglomeración. Tampoco se encuentra revelada una briqueta que comprenda lodos de decapante y carburo de silicio en su composición.

Por lo tanto, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 a 13 de la solicitud es nueva e implica actividad inventiva. (Art. 6 y 8 LP).