

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 596 526**

51 Int. Cl.:

**C22B 7/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2013** E 13182576 (2)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016** EP 2843063

54 Título: **Procedimiento para tratar escoria de acería así como un aglutinante mineral hidráulico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.01.2017**

73 Titular/es:

**LOESCHE GMBH (100.0%)  
Hansaallee 243  
40549 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**WULFERT, HOLGER y  
LUDWIG, HORST MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 596 526 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

Procedimiento para tratar escoria de acería así como un aglutinante mineral hidráulico

La invención se refiere a un proceso para tratar escoria de acerías para producir un aglutinante mineral hidráulico un alto potencial de endurecimiento para recuperar hierro de acuerdo con la reivindicación 1.

5 Las escorias de las acerías que también se denominan escorias de acería LD, LDS, escorias de horno eléctrico, EHA o escoria al horno alto o EA, dependiendo del procedimiento todavía pueden contener grandes cantidades de hierro que en parte está disponible en forma metálica en la escoria, pero principalmente en forma de óxidos enlazados con minerales. Estos óxidos de hierro presentes en la escoria no pueden recuperarse mediante procedimientos puramente mecánicos, dado que están firmemente ligados en la matriz de la escoria y en primer lugar deben ser transformados a la forma metálica elemental mediante reducción termoquímica. La matriz de la escoria se compone principalmente de los óxidos típicos: óxido de calcio, dióxido de silicio y óxido de aluminio. No obstante, en contraposición a otras formas de escoria, como por ejemplo, la escoria de altos hornos, no se presentan fases hidráulicamente activas y por ello no son apropiadas para un aprovechamiento de alta calidad en la producción de cemento. Por esto se usan casi exclusivamente como escoria fraccionada, es decir como gravilla, en la construcción de calles y caminos.

Del documento EP 1 370501 B1 se conoce, por ejemplo, un procedimiento para el tratamiento de escoria de acero para conferir a la escoria las propiedades de un aglutinante hidráulico. El producto resultante se designa como al menos equivalente al clínker del cemento Portland. En este caso, la escoria de acero, que respecto del peso total de la escoria contiene al menos el 45 % en masa de óxido de calcio y menos del 30 % en masa de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se trata oxidando con oxígeno o aire bajo una presión de 1 a 15 bar a una temperatura de 1.650 °C a 1.400 °C. A esta escoria se adiciona una fuente de cal que se complementa opcionalmente con una fuente de dióxido de silicio o una fuente de óxido de aluminio. Las fracciones de la fuente de cal y opcionalmente de la fuente de dióxido de silicio o de óxido de aluminio se seleccionan de tal manera que la escoria, después de la transformación y a temperatura ambiente, presente un contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de al menos el 13 % en masa y una composición mineralógica que contiene al menos el 40 % en masa de la fase mineralógica o de la fase mineral  $\text{C}_3\text{S}$  y más del 10 % en masa de cloruro / fluoruro de calcio en forma de fases mineralógicas  $\text{C}_2\text{F}$  o  $\text{C}_4\text{AF}$ .

La desventaja de este procedimiento es que no se recupera el hierro contenido en la escoria y que para la estabilización del  $\text{C}_3\text{S}$  generado, se requieren medidas complejas de enfriamiento.

En el documento EP 1 697 271 B1 se ha descrito otro procedimiento para el acondicionamiento de escoria de acerías. En este caso debe obtenerse un aglutinante hidráulico que presenta como mínimo un 25 % en masa de aluminosilicatos de magnesio y de calcio, como mínimo un 5 % en masa de óxidos minerales y/o halogenuros así como máximo un 31 % en masa de óxido de aluminio, como máximo un 10 % en masa de aluminoferrita de calcio y como máximo un 0,01 % en masa de carbono. Para obtener este producto deben fundirse sustancias de partida en las que también se incluyen escorias de acería, en cantidades correspondientes en una atmósfera reductora. El producto formado de esta manera debe aislarse. Esto puede efectuarse tanto mediante un enfriamiento rápido, por ejemplo con agua o aire, como también mediante un enfriamiento lento.

Independientemente del tipo de enfriamiento aparentemente no se forman cantidades significativas de la fase principal de clínker, alita. No se ha descrito si se separa, ni cómo se separa el hierro elemental posiblemente resultante en este caso.

En el documento WO 96/24696 se propone un procedimiento para la producción de arrabio y clínker de cemento a partir de escorias que contienen óxido de hierro. En este caso puede tratarse, por ejemplo, de escoria de acerías. Se ha previsto agregar a las escorias adicionalmente soportes de óxido de hierro tales como menas de hierro o yesca así como cal y reducir la escoria de ferrita que se forma de esto adicionando carbono, en cuyo caso se forman una fase de hierro y una fase sinterizada. La fase sinterizada se sinteriza nuevamente en un entorno oxidante y a continuación se extrae como clínker. Las fases de clínker por lo tanto se producen en condiciones de oxidación de modo similar a la producción de clínker convencional en el horno tubular rotatorio.

El documento GB 1 556 833 A1 se refiere a un procedimiento para reducir escorias. Adicionando aditivos correspondientes y sinterizando a continuación ha de producirse clínker de cemento Portland.

El documento JP 2011001797 y el documento JPS 51122670 A1 divulgan un procedimiento para reducir escorias de acerías a fin de usar además estas escorias como áridos para la producción de cemento.

Por lo tanto, el objetivo fundamental de la invención es presentar un procedimiento para tratar escorias de acerías, en el cual sea posible tanto producir un aglutinante mineral hidráulico con elevado potencial de endurecimiento como también recuperar hierro. Además, es objetivo fundamental de la invención proporcionar un aglutinante mineral hidráulico con elevado potencial de endurecimiento que se basa preferentemente en primer lugar en la formación de una fase reactiva de alita.

Este objetivo se logra de acuerdo con la invención por medio de un procedimiento para tratar escorias de acerías con las características de la reivindicación 1.

En las reivindicaciones subordinadas y en la descripción se indican modalidades ventajosas de la invención.

5 En el procedimiento de acuerdo con la invención se ha previsto en primer lugar proporcionar un producto de suministro que tiene escoria de acería con compuestos de hierro, en particular en forma de óxido, y MnO, en cuyo caso el MnO puede estar contenido en la escoria de acería. Este producto de suministro continúa tratándose como masa fundida, preferiblemente en un horno, incorporando agentes reductores a la masa fundida para reducir los compuestos de hierro, a fin de lograr en la fracción mineral de la masa fundida un estándar de cal entre 90 y 110, y la incorporación del agente reductor se realiza en una atmósfera no oxidante. Es decir que en la atmósfera del horno predominan condiciones no oxidantes. A continuación la masa fundida se enfría de manera definida, y la masa fundida se solidifica a más tardar después de 15 minutos después. Luego, de la masa fundida solidificada se separa mecánicamente una parte del hierro elemental. A continuación la masa fundida solidificada, que tiene un contenido menor de hierro, se suministra para usarse como aglutinante mineral hidráulico.

15 En el sentido de la invención por producto de suministro se entiende la escoria de acería como también, si se requiere, otros componentes correctivos como MnO o SiO<sub>2</sub>. En este caso también puede haber ya suficiente MnO en la escoria, de modo que tiene que adicionarse MnO como componente de corrección. Este es el caso al menos en algunas escorias de acerías investigadas. Los compuestos de hierro por lo general están presentes en la escoria de acerías en forma de halógenos de hierro, sulfuros de hierro, selenuros de hierro así como principalmente óxidos de hierro tales como FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

20 El producto de suministro puede calentarse en recipientes adecuados hasta obtener una masa fundida o también proporcionarse externamente en estado fundido fluido. Para fundir el producto de suministro o para calentar más la masa fundida, puede usarse por ejemplo un horno de arco eléctrico, principalmente en una forma trifásica cerrada.

25 Incorporando los agentes reductores, los compuestos de hierro se convierten en la forma metálica elemental. Por esto, en la fracción mineral de la masa fundida se logra un estándar de cal en un intervalo entre 90 y 110, preferentemente entre 95 y 105. Por fracción mineral de masa fundida puede entenderse aquí la masa fundida descontando el hierro elemental. El estándar de cal (KSt) indica el contenido de CaO realmente presente en la materia prima o clínker en fracciones porcentuales de aquel contenido de CaO el que en condiciones técnicas de calcinamiento y enfriamiento puede enlazarse en el mejor de los casos con SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El contenido está definido mediante la ecuación.

$$KSt = \frac{100 \cdot CaO}{2,80 \cdot SiO_2 + 1,1 \cdot Al_2O_3 + 0,7 \cdot Fe_2O_3}$$

30 La realización de la reducción en una atmósfera no oxidante impide la re-oxidación del hierro ya reducido, e incrementa así el rendimiento de hierro elemental. Esto contribuye a su vez a lograr el estándar de cal.

35 Una gran parte del hierro, debido a su mayor densidad respecto de la escoria restante, se deposita en el área inferior del recipiente de fundición. Otra parte queda retenida en la escoria enfriada en forma de pequeñas gotas e inclusiones. La mayor parte del Fe resultante puede extraerse del recipiente. Esto puede efectuarse en estado fundido fluido de modo similar a una colada o en estado solidificado similar a una salamandra.

Después de solidificada la masa fundida, de forma mecánica puede separarse una parte del hierro elemental y destinarse a otro uso.

40 La escoria con el contenido disminuido de hierro puede usarse como aglutinante mineral hidráulico. Este aglutinante en adelante se denominará aglutinante LDS.

45 Con el procedimiento de la invención es posible recuperar de modo sencillo y eficiente una gran fracción del hierro elemental de las escorias de acerías y además obtenerse un aglutinante mineral hidráulico extremadamente reactivo que es adecuado de manera sobresaliente como material composite para aglutinantes de alta calidad o como material de clínker autónomo. Este aglutinante LDS se caracteriza por una muy elevada reactividad y capacidad de endurecimiento. Presenta una fracción de alita (C<sub>3</sub>S) de al menos 40 % en masa con una fracción de al menos 60 % en masa de fases cristalinas. Las fases cristalinas están compuestas en su mayor parte de alita y belita (C<sub>2</sub>S) e incluso pueden llegar hasta el 80 % en masa y el 90 % en masa.

50 La invención se basa esencialmente en tres conceptos básicos que interactúan entre sí: en primer lugar la previsión de MnO en la masa fundida, en segundo lugar la reducción del hierro, hasta que se logra el estándar de cal indicado en la fracción mineral de masa fundida y en tercer lugar el enfriamiento rápido definido.

El procedimiento de enfriamiento definido produce la formación de una fracción muy grande de fases cristalinas con elevada proporción de alita.

La reactividad especialmente alta de la fase alita obtenida se atribuye a la presencia de iones de  $Mn^{2+}$  que se incorporan a la estructura de rejilla de la fase alita e interfieren en esta, de modo que aumenta considerablemente el potencial de endurecimiento del aglutinante LDS que principalmente se atribuye a la fase alita.

5

En el tratamiento de acuerdo con la invención de la masa fundida en condiciones de reducción, el Mn está presente en su forma bivalente como  $Mn^{2+}$ . De esa manera resulta posible una incorporación a la rejilla de alita, en cuyo caso se sustituye el Ca en la rejilla. Aquí se logran índices de incorporación de hasta el 2 %.

10

Esto no es posible en la producción usual de clínker de cemento. Si en la materia prima del cemento están presentes compuestos de Mn por el procedimiento de oxidación durante la producción de clínker de cemento, el Mn estará presente como  $Mn^{3+}$ . Por esto, la tendencia es incorporar el  $Mn^{3+}$  en los lugares del Fe en la rejilla en el  $C_4AF$ . No es posible la incorporación de  $Mn^{3+}$  en los lugares de Ca en la rejilla de la alita o la belita.

15

En consecuencia no es posible un incremento de reactividad comparable de la alita en la producción convencional de clínker de cemento en una atmósfera oxidante, puesto que el manganeso, si está presente, se encuentra como  $Mn^{3+}$ . Lo mismo rige también para todos los procedimientos para el tratamiento de escorias de acería que se realizan en condiciones de oxidación.

Además del aumento de reactividad, la incorporación del manganeso en la fase de la alita tiene la capacidad de estabilizar esta fase y de impedir la degradación en belita y cal libre independientemente de las condiciones de enfriamiento elegidas.

20

Finalmente también el estándar de cal requerido desempeña un papel decisivo para la elevada fracción de fases cristalinas con elevada fracción de alita y la alta reactividad del aglutinante LDS de la invención.

25

Fundamentalmente puede estar presente una cantidad cualquiera de MnO en el producto de suministro. Pero es ventajoso cuando el producto de suministro presenta 0,1 % en masa hasta el 10 % en masa, en particular 0,5 % en masa al 5 % en masa de MnO. Con este contenido de óxido de manganeso se garantiza que se incorpora una cantidad significativa de iones de  $Mn^{2+}$  en la rejilla cristalina de la fase de alita, por lo cual interfiere en la estructura cristalina.

Es ventajoso cuando el producto de carga contiene hasta el 5 % en masa de  $Al_2O_3$  y/o del 30 al 50 % en masa de CaO y/o del 10 al 20 % en masa de  $SiO_2$ . De manera más ventajosa aún, el producto de suministro contiene del 3 al 5 % en masa de  $Al_2O_3$  y/o del 35 al 45 % en masa de CaO y/o del 15 al 20 % en masa de  $SiO_2$ .

30

En estas composiciones de fase se favorece la formación de la fase de alita y de otras fases cristalinas desde puntos de vista termoquímicos. Además, en estos intervalos de concentración de los óxidos intervinientes se logra con alta probabilidad un estándar de cal entre 90 y 110, o bien de manera más preferente entre 95 y 105. En caso que la composición mencionada no esté ya contenida en el material de escorias de acería suministrado, los óxidos presentes en forma deficitaria pueden adicionarse eventualmente antes o durante el proceso de fundición.

35

Ventajosamente, la masa fundida antes y/o durante la reducción presenta una temperatura de aproximadamente 1.450 °C a aproximadamente 1.800 °C, en particular de 1.550 °C a 1.750 °C, preferentemente no más de 1650 °C. En este intervalo de temperatura todos los componentes del producto de suministro, en particular las fracciones de óxidos, están totalmente fundidas y la reacción de reducción presenta una velocidad suficientemente elevada para asegurar también desde el punto de vista energético y termoquímico un rápido desarrollo del proceso de reducción.

40

La atmósfera no oxidante puede ser una atmósfera reductora. De esa manera se continúa apoyando el proceso de reducción que tiene lugar principalmente en forma sólida debido a los agentes reductores suministrados.

45

Se prefiere cuando se usa como agente reductor carbono, silicio y/u otros metales o semi-metales. Como modificación de carbono es particularmente adecuado el coque de petróleo, puesto que presenta una superficie específica muy elevada y de manera correspondiente una elevada reactividad. El silicio, calcio y aluminio además tienen la ventaja que los óxidos pueden formar componentes de la escoria.

50

Al menos una parte del agente reductor puede insuflarse en la masa fundida, por ejemplo mediante una corriente de gas protector. Para insuflar el agente reductor en la masa fundida son particularmente adecuados los electrodos huecos al usar un horno de arco eléctrico. Además de una distribución especialmente eficiente del agente reductor en la masa fundida, insuflando se logra mayor aporte a la mezcla de la misma. Usando un gas protector se evita que se produzcan reacciones secundarias no deseadas, en particular la oxidación del agente reductor como también de los componentes oxidicos contenidos en la masa fundida. Como gas reductor es adecuado, por ejemplo el argón. Pero también pueden usarse otros procedimientos para incorporar o bien insuflar los agentes de reducción en la

escoria fluida fundida. Opcionalmente, otra parte del agente reductor puede mezclarse ya previamente con la escoria de carga en una relación determinada. Esto se propone en particular cuando se realiza una nueva fundición de la escoria. Pero es más favorable energéticamente adoptar la escoria ya fundida fluida de un procedimiento anterior. En este caso puede ser preferente insuflar todos los agentes de reducción.

5 Al usar carbono como agente reductor puede formarse monóxido de carbono y dióxido de carbono como producto secundario durante la reducción de los óxidos. Estos gases emergen de la masa fundida, lo que puede producir la formación de espuma. Para evitar dicha espuma puede ser ventajoso incorporar a la masa fundida un agente fundente, por ejemplo boro en forma de óxido, como bórax.

10 En una realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, después de la reducción y antes de la solidificación de la masa fundida se realiza la separación de hierro elemental fluido. Dado que el hierro elemental fluido presenta una mayor densidad que la fase de fusión, se acumula en el fondo del horno de fundición y desde allí puede ser extraído con relativa facilidad. Por horno de fundición o unidad de fusión pueden entenderse en el marco de la invención un recipiente para alojar la fase de fusión que permite mantener la masa fundida en estado fluido mediante un aporte adicional de energía, por ejemplo mediante un horno de arco eléctrico.

15 Básicamente la masa fundida se enfría de manera tal que se ha solidificado antes de alcanzar el límite de 15 minutos. En este caso es esencial que dicha masa se enfríe por debajo de la temperatura de transformación que es aproximadamente de 850 °C.

20 Para el enfriamiento de la masa fundida pueden usarse diferentes procedimientos. En este caso es esencial que se cumpla con el tiempo máximo de enfriamiento deseado. Por ejemplo, es posible usar una instalación similar a la del enfriamiento convencional de clínker, por ejemplo, enfriadores de rejilla, o también como las usadas en la producción de clínker de cemento blanco (enfriamiento con agua) que enfría la masa fundida con una velocidad tal que está solidificada en menos que 15 minutos, por ejemplo entre 10 minutos y 15 minutos o entre 7 minutos y 9 minutos.

En caso que la masa fundida deba enfriarse más rápido aún, de modo que por ejemplo solidifique al cabo de tres minutos o menos, se proponen procedimientos de enfriado en combinación con granulaciones.

25 La masa fundida puede granularse seca o húmeda, por ejemplo, y enfriarse simultáneamente. Al enfriarse o granularse húmeda, la velocidad de enfriamiento es aproximadamente de 1600 °C por minuto. Por el contrario, un enfriamiento al granular al aire, se encuentra por debajo de este valor. Según las condiciones del entorno, como caudal de agua y de aire, pueden lograrse tiempos de enfriamiento en el intervalo de dos minutos o menos, como por ejemplo un minuto o menos de medio minuto. Al granularse húmeda ha de tenerse en cuenta que dado que se forma un material reactivo hidráulico, este material después del enfriamiento debería secarse de nuevo tan rápido como sea posible.

30 En el marco del proceso de enfriamiento con aire puede recuperarse la energía absorbida por el aire. Para esto puede usarse el calor del aire calentado por la granulación, por ejemplo, para la generación de vapor. Este vapor puede usarse a su vez luego para propulsar turbinas de vapor que generan energía eléctrica mediante generadores. Esta energía también puede usarse a su vez para el procedimiento de acuerdo con la invención o para otros fines. Por supuesto también es posible usar otros procedimientos de enfriamiento, cuando estos posibilitan una solidificación suficientemente rápida.

35 En una modalidad preferida del procedimiento de acuerdo con la invención la separación mecánica del hierro elemental se efectúa mediante un proceso de molienda y un proceso de clasificación. Para este paso de procedimiento es adecuado en particular un procedimiento como se ha divulgado en la solicitud internacional de patente WO 2011/107124 A1. El hierro se pone al descubierto durante el proceso de molienda, a continuación se separa en un disco de molienda debido a las diferencias de densidad entre el hierro y la matriz mineralógica, después se retira haciéndolo pasar por encima del borde del plato y, de manera facultativa, continúa concentrándose mediante procesos posteriores de selección y clasificación. Para la trituración y desaglomeración de la masa fundida solidificada se emplea un molino de rodillos preferentemente del tipo LOESCHE.

40 La invención además se refiere a un aglutinante mineral hidráulico que presenta una composición mineralógica de al menos 40 % en masa de alita (C<sub>3</sub>S) y un estándar de cal aproximadamente de 90 a 110. Es preferente una mayor fracción de alita del 50 % en masa, en particular del 60 % en masa. La fracción de belita se encuentra preferentemente entre 15 % en masa y 25 % en masa. El aglutinante mineral hidráulico puede prepararse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención y en el marco de la invención también se lo denomina aglutinante LDS.

45 El aglutinante LDS presenta una composición mineralógica máxima de 30 % en masa de fases vítreas, preferentemente menos del 20 % en masa. Las fracciones porcentuales restantes están disponibles esencialmente en fases cristalinas.

50 La invención se explica más detalladamente a continuación mediante un ejemplo de realización esquemático mencionado a modo de ejemplo, haciendo referencia a las figuras. Estas muestran

55

Figura 1 un diagrama de flujo esquemático de una modalidad del procedimiento de acuerdo con la invención; y

Figura 2 un diagrama para el índice de generación de calor del aglutinante mineral hidráulico.

- En el diagrama de flujo de acuerdo con la figura 1 se proporciona en el paso 1 un producto de suministro. Este esencialmente presenta escoria LD. El producto de suministro tiene un contenido de MnO en el intervalo entre 1 % en masa y 5 % en masa. Muchas escorias LD, que también se denominan escorias de acería (SWS), presentan ya un contenido de MnO en el intervalo deseado. De otro modo, se adiciona el MnO a la escoria. En ese momento o en otro momento también pueden adicionarse otras sustancias correctivas, por ejemplo sustancias que contengan SiO<sub>2</sub>, para lograr el estándar de cal requerido más adelante. Ya en este paso del procedimiento pueden añadirse agentes de reducción al producto de suministro. Para esto se propone, por ejemplo, el coque de petróleo.
- En el posterior paso 11 se produce, en caso necesario, el tratamiento del producto de suministro para obtener la masa fundida. La escoria puede obtenerse ya sea en estado fundido fluido de un proceso anterior o también estar disponible en forma sólida enfriada. Una fundición y/o calentamiento de la escoria puede llevarse a cabo en un horno de arco eléctrico. Puede operarse con resistencias, con un revestimiento ignífugo de grafito o de material refractario con contenido de carbono. El horno de arco eléctrico también puede denominarse unidad de fusión.
- La masa fundida debería alcanzar una temperatura de aproximadamente 1.600 °C a 1.750 °C, antes de que en el paso III se comience con la adición de los agentes reductores.
- Reduciendo los compuestos de hierro en la masa fundida puede formarse monóxido de carbono y/o dióxido de carbono los cuales emergen en forma de gas de la masa fundida. Esto puede producir un espumado de la masa fundida. A fin de evitar la formación de espuma, puede adicionarse un agente fundente, por ejemplo, una cantidad reducida de bórax a la masa fundida. De esa manera se reduce la viscosidad de la masa fundida.
- Para reprimir la reoxidación del hierro reducido se enriquece la atmósfera del horno con un gas inerte, por ejemplo con argón. El argón también puede introducirse directamente en la masa fundida. Después, también puede insuflarse una parte de los agentes reductores directamente con la corriente de argón en la masa fundida. El argón que fluye a través de la masa fundida produce un arremolinamiento del baño de fusión lo que produce un efecto positivo sobre la separación del metal.
- En cuanto se hayan reducido esencialmente todos los compuestos de hierro que estuvieron presentes en el producto de suministro, la fracción mineral restante de la masa fundida debería presentar un estándar de cal entre 90 y 110. Esto debe tenerse en cuenta cuando se establece la composición del producto de suministro. Es posible alcanzar el estándar de cal deseado en muchas escorias LD.
- En la unidad de fusión la mayor parte del hierro, aproximadamente 80 % a 90 %, se deposita como fase separada en el fondo. Esta fase puede separarse aún en estado fluido. En el paso IV se extrae luego la masa fundida fluida restante y se la somete a un enfriamiento, de modo que se solidifica en menos que 15 minutos. Este enfriamiento puede efectuarse, por ejemplo, granulando en seco por medio de un enfriamiento por aire en el lapso de menos de dos minutos.
- Dado que en el granulado solidificado una parte de la fase metálica permanece en forma de gotitas e inclusiones en la fracción mineral, para aumentar el rendimiento de metal es necesario un tratamiento mecánico.
- Esta separación mecánica de hierro elemental se produce en la etapa V mediante un procedimiento de molienda con un molino de rodillos tipo LOESCHE y a continuación una selección. Aquí el hierro puede separarse sobre la base de la diferencia de densidad respecto de la fracción mineralógica. En este caso se propone en particular el procedimiento que se ha descrito en el documento WO 2011/107124 A1.
- La fracción mineral restante es el aglutinante LDS de acuerdo con la invención que se encuentra disponible en la etapa VI. Se usa como aglutinante mineral hidráulico de alta calidad.
- En la tabla 1 se indica la composición química de un producto de suministro que es una escoria LD sin tratamiento, como también el aglutinante LDS obtenido por medio del procedimiento de acuerdo con la invención. Aquí los valores se indican respectivamente en % en masa. El aglutinante LDS obtenido a modo de ejemplo granulando en mojado se enfrió con agua en el lapso de pocos minutos.

Tabla 1: Análisis químico de las escorias de partida y del aglutinante LDS en % en masa

	Escoria de partida (sin tratar)	Aglutinante LDS
SiO <sub>2</sub>	13,9	21,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,7	4,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,8	0,6
CaO	42,7	69,6

## ES 2 596 526 T3

	Escoria de partida (sin tratar)	Aglutinante LDS
MgO	3,3	1,1
TiO <sub>2</sub>	0,47	1,05
MnO	5,2	0,23
SO <sub>3</sub>	0,2	0,81
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,07	0,04

Según la tabla 1 resulta un estándar de cal de 70,1 para la escoria de partida y de 104,3 para el aglutinante LDS. En la tabla 2 se reproduce la composición cristalina de la escoria de partida y del aglutinante LDS en % en masa.

Tabla 2: Composición esencial de fases de la escoria de partida y del aglutinante LDS según Rietveld en % en masa

	Escoria de partida (sin tratar)	Aglutinante LDS
Alita, C <sub>3</sub> S	5,1	56,3
Belita, C <sub>2</sub> S	22,2	19,9
XRD-amorfa	38,6	21,0

5 Como puede verse en la tabla 2, por medio del procedimiento de acuerdo con la invención es posible obtener una elevada fracción de alita de hasta 56,3 % en masa y como mínimo 76,2 % en masa de fases cristalinas en el aglutinante LDS.

10 Pero también debe observarse que solo se generan aproximadamente 20 % en masa de fases vítreas, aunque se usa un enfriamiento similar al usado en la producción de escoria granulada que por lo general se compone de bastante más del 90 % en masa de fases vítreas.

15 En la figura 2 se ha representado en un diagrama el índice de generación de calor al fraguar durante la hidratación temprana de hasta 48 h de un cemento de referencia (ECM I 42,5 R), una mezcla de 70 % de cemento de referencia con 30 % de aglutinante LDS y una mezcla de 70 % de cemento de referencia con 30 % de escoria granulada. El aglutinante LDS se denomina granulada en la figura 2.

Mediante el índice de generación de calor puede deducirse la reactividad. Como puede observarse claramente, la reactividad se reduce notoriamente mediante adicionando la escoria granulada. En cambio, el momento de generación de calor y con esto la principal reactividad en realidad solo se atrasa un tiempo con la adición del aglutinante LDS de acuerdo con la invención.

20 De esto puede deducirse que el aglutinante LDS mismo presenta una elevada actividad hidráulica y de esa manera es extraordinariamente bueno como material composite para cemento o como material clínker autónomo.

En resumen puede afirmarse que mediante el procedimiento de acuerdo con la invención es posible recuperar hierro de escorias de acería y producir un aglutinante mineral hidráulico que presenta una capacidad de endurecimiento sorprendentemente buena.

25

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para tratar escorias de acería para producir un aglutinante mineral hidráulico con alto potencial de endurecimiento y para la recuperación de hierro, con los pasos de:  
5 proporcionar un producto de suministro que tiene escorias de acería con compuestos de hierro, en particular en forma de óxido y que presenta MnO, en cuyo caso el MnO puede estar contenido en la escoria de acería; tratar el producto de suministro como masa fundida en un horno; incorporar el agente reductor a la masa fundida para reducir los compuestos de hierro a fin de lograr un estándar de cal entre 90 y 110 en la fracción mineral de la masa fundida, en cuyo caso la incorporación del agente reductor se efectúa en una atmósfera de horno no oxidante; enfriamiento definido, en cuyo caso la masa fundida se solidifica a más tardar en 15 minutos; separación mecánica de al menos  
10 una parte del hierro elemental de la masa fundida solidificada; y a continuación conducción directa de la masa fundida solidificada que presenta un contenido disminuido de hierro de una fracción de alita de al menos el 40 % en masa en el caso de una fracción de al menos el 60 % en masa de fases cristalinas, estando compuestas las fases cristalinas en su mayor parte de alita y belita, para usarla en calidad de aglutinante mineral hidráulico.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,  
15 caracterizado porque  
el producto de suministro tiene del 0,1 al 10 % en masa de MnO.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2,  
caracterizado porque  
20 en el producto de suministro están contenidos hasta el 5 % en masa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o el 30-50 % en masa de CaO y/o del 10 al 20 % en masa de SiO<sub>2</sub>.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3,  
caracterizado porque  
la masa fundida antes y/o durante la reducción presenta una temperatura de aproximadamente 1450 °C a  
aproximadamente 1800 °C.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4,  
caracterizado porque  
la atmósfera no oxidante es una atmósfera reductora.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5,  
caracterizado porque  
30 como agente reductor se usan carbono, silicio y/o otros metales o semi-metales.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6,  
caracterizado porque  
al menos una parte del agente reductor es insuflado a la masa fundida.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7,  
35 caracterizado porque  
el agente de reducción insuflado a la masa fundida se insufla por medio de una corriente de gas protector.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8,  
caracterizado porque  
se introduce un agente fundente en la masa fundida.
- 40 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9,



caracterizado porque

después de la reducción y antes de la solidificación de la masa fundida se separa hierro elemental fluido.

11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10,

caracterizado porque

- 5 la masa fundida se solidifica después de como máximo 3 minutos, preferiblemente después de como máximo 2 minutos.

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11,

caracterizado porque

el enfriamiento definido se realiza por medio de instalaciones para la granulación en seco o en mojado.

- 10 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12,

caracterizado porque

el enfriamiento definido se realiza por medio de instalaciones activas de enfriamiento.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13,

caracterizado porque

- 15 la separación mecánica del hierro elemental se efectúa por medio de un procedimiento de molienda y un procedimiento de clasificación.

Fig. 1

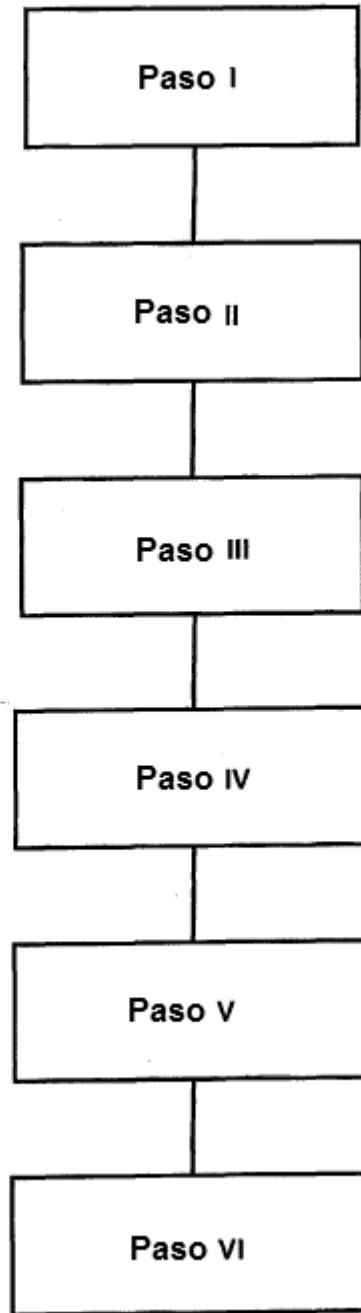


Fig. 2

