

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 605**

21 Número de solicitud: 201531116

51 Int. Cl.:

C22B 7/04 (2006.01)

C01F 7/16 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

28.07.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

28.02.2017

Fecha de concesión:

04.12.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

13.12.2017

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2016/070566

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)
C/ Serrano, nº 117
28006 Madrid (Madrid) ES y
VARMOXZ (50.0%)**

72 Inventor/es:

**LÓPEZ GÓMEZ, Félix Antonio y
ALGUACIL PRIEGO, Francisco José**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE ALUMINATOS DE CALCIO A PARTIR DE ESCORIAS DE ALUMINIO NO SALINAS**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de aluminatos de calcio a partir de escorias de aluminio no salinas.

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de aluminatos de calcio de uso metalúrgico a partir de escorias de aluminio no salinas mediante molienda reactiva y tratamiento térmico.

ES 2 603 605 B1

Procedimiento de obtención de aluminatos de calcio a partir de escorias de aluminio no salinas

DESCRIPCIÓN

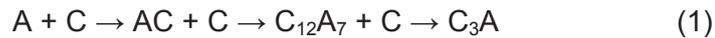
5

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de aluminatos de calcio de uso metalúrgico a partir de escorias de aluminio no salinas mediante molienda reactiva y tratamiento térmico.

10 **ESTADO DE LA TÉCNICA**

Los aluminatos de calcio se encuentran descritos dentro del diagrama de fases binario CaO-Al₂O₃ [R.W. Nurse, J.H. Welch and A.J. Majumdar, The CaO-Al₂O₃ System in a Moisture-free Atmosphere, Trans. Br. Ceram. Soc., 64, 409-418 (1965)]. En este sistema se pueden distinguir cinco compuestos binarios denominados genéricamente aluminatos de calcio: CaAl₂O₄ (CA), CaAl₄O₇ (CA₂), Ca₁₂Al₄O₃₃ (C₁₂A₇), Ca₃AlO₆ (C₃A) y CaAl₁₂O₁₉ (CA₆) donde C = CaO y A = Al₂O₃.

El sistema CaO-Al₂O₃ ha sido estudiado por numerosos investigadores. Unos de los primeros trabajos fue el de De Keyser [W.L. De Keiser, Contribution à l'étude des réactions à l'état solide entre la chaux et l'alumine, Bull. Soc. Chim. Belg., 60, 516-541 (1951).], en el que estableció el principio de que en el sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃, el sentido y la sucesión de las reacciones no dependen de las concentraciones de los constituyentes de la mezcla. Macias y Welizek [J. Macias and Z. Weliszek, Cement-Wapno-Gibs, 19, 170-177 (1964)] calcularon que, cualquiera que sea la relación molar inicial en una reacción entre CaO y Al₂O₃, el primer producto obtenido es CA. Audouze [B. Audouze, Solid-State Reactions Between CaO and Al₂O₃, Silicates Industries, 26, 179-190 (1961).], Babushkin y Mchedlov-Petrosyan [V. Babushkin and O. Mchedlov-Petrosyan, Silicattchn, 9, 109-120 (1958).] establecieron diferentes secuencias de reacciones. Williamson y Glasser [J. Williamson, F.J. Glasser, Reactions in Heated Lime-Alumina Mixtures, J. Appl. Chem. 12 535-538 (1962).] estudiaron diferentes relaciones molares CaO:Al₂O₃, no encontrando que se formara ninguna fase preferente como primer producto de reacción. Estos estudios realizados, algunas veces con resultados contradictorios entre sí, ha llevado a considerar la siguiente secuencia de reacciones como la más probable:



Estas reacciones, se producen principalmente por la difusión del Ca^{2+} dentro del Al_2O_3 , resultando, en la sinterización de mezclas CaO y Al_2O_3 a temperaturas del orden de $1300^\circ C$, una secuencia de contenidos de fase que responde a la relación:



Los aluminatos cálcicos tienen aplicaciones como cemento refractario por su estabilidad a alta temperatura entre otras características y también se utilizan dentro del proceso metalúrgico de fabricación de acero, donde el aporte de una escoria sintética en base aluminato cálcico favorece el proceso de desulfuración del acero y la obtención de aceros limpios de inclusiones, especialmente de Al_2O_3 . Además la presencia de una escoria de aluminato de calcio fundido sobre el acero, facilita el trabajo en la metalurgia secundaria, debido a su adecuada fluidez, y protege el acero frente a procesos de re-oxidación y pérdidas de temperatura [Harold E. McGannon, The Making, Shaping and Treating of Steel (Steel Making and Refining), 11th Edition, American Society for Metals, United States Steel Corporation, Pittsburgh, Pennsylvania (1998)].

La mayor parte del aluminato de calcio consumido por el sector del acero es sinterizado a partir de mezclas de bauxita y cal. El aprovechamiento de escorias procedentes de la fusión del aluminio, y por tanto, con un alto contenido en Al_2O_3 , se muestra como alternativa al empleo de bauxitas para la producción de aluminatos cálcicos.

Industrialmente, la obtención de materiales base aluminato de calcio se realiza mediante sinterización en frío o mediante sinterización en caliente. En los procesos de sinterización en frío se parte de bauxita, escorias de aluminio, principalmente, escorias salinas, o los productos resultantes de la recuperación de sales mediante hidrólisis y cristalización a partir de escorias salinas. Normalmente se utiliza CaO comercial, molido, que se mezcla con la escoria en proporciones variables, comprendidas entre 0,2-1,8 de $CaO:Al_2O_3$. Las mezclas se muelen y al producto molido se le añaden ligantes clásicos para llevar a cabo un proceso de peletización (pellets de diámetro

comprendido entre 1 y 50 mm) o briquetas (de tamaños comprendidos entre 4 y 100 mm). Los pellets o briquetas se criban, se secan y se envasan.

5 En los procesos de sinterización en caliente, los pellets o briquetas se sinterizan en hornos rotativos, de reverbero u hornos de parrilla móvil, a una temperatura de unos 1100 °C para obtener un producto concentrado en el aluminato $C_{12}A_7$ ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$). El producto final se clasifica y se envasa.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

10

La presente invención se refiere a un procedimiento de aprovechamiento de escorias de aluminio no salinas procedentes de la obtención de aluminio a partir de chatarras o productos de segunda fusión. Mediante el procedimiento de la invención las escorias de aluminio no salinas se transforman en aluminatos de calcio $CaO-Al_2O_3$, que son
15 escorias sintéticas de uso metalúrgico, en particular para la fabricación de aceros.

Desde un punto de vista metalúrgico, el empleo de aluminatos de calcio en la fabricación de aceros presenta las siguientes ventajas:

- 20 a) Rápida formación de escoria: El bajo punto de fusión de los aluminatos de calcio, de entre <1325 ° a 1375 ° C, hace que se fundan en contacto con el acero, disolviendo otros componentes, tales como la cal, obteniéndose una escoria fluida y homogénea.
- 25 b) La adición de aluminatos de calcio mejora la cinética de desulfuración debido a la rápida formación de escoria, lo que permite el inicio de las reacciones de desulfuración tan pronto como se llena la cuchara de colada. El aumento de velocidad de desulfuración puede lograr un menor contenido de azufre y por lo tanto una mayor calidad de acero; aumentar la productividad gracias a un menor tiempo de tratamiento; reducir los costos, debido a la posibilidad de
30 utilizar materias primas más baratas con mayor contenido de azufre.
- c) Limpieza del acero: el uso de aluminatos de calcio, con una composición cercana a la de la composición de la escoria final, produce la captura de inclusiones no metálicas tan pronto como se llena la cuchara de colada. Por tanto, es posible eliminar estas impurezas cuando se forman y reducir la
35 necesidad de tratamiento posterior.

- d) Aumento de la productividad: El uso de aluminato de calcio aumenta la previsibilidad y la reproducibilidad de coladas, acelera la formación de escorias fluidas y homogéneas, disminuyendo el tiempo de refinado y reduciendo el tiempo total de colada.
- 5 e) Reducción de costes debido a la disminución de la corrosión de los revestimientos refractarios de los hornos, aumentando por tanto la durabilidad de los materiales refractarios.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a procedimiento de obtención de aluminatos de calcio (a partir de aquí "procedimiento de la invención") que comprende las siguientes etapas:

- a) llevar a cabo una molienda reactiva de la escoria de aluminio no salina en presencia de carbonato cálcico CaCO_3 ;
- b) tratar térmicamente el producto obtenido en la etapa a) a una temperatura de entre 700 °C y 750 °C; y
- 15 c) tratar térmicamente el producto obtenido en la etapa b) a una temperatura de entre 1300 °C y 1400 °C.

En la presente invención se entiende por aluminatos de calcio aquellos sistemas $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ descritos en R.W. Nurse, J.H. Welch and A.J. Majumdar, The $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ System in a Moisture-free Atmosphere, Trans. Br. Ceram. Soc., 64, 409-418 (1965), dentro del diagrama de fases binario. El término se refiere a los siguientes cinco compuestos binarios: CaAl_2O_4 (CA), CaAl_4O_7 (CA_2), $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7), Ca_3AlO_6 (C_3A) y $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (CA_6) donde $\text{C} = \text{CaO}$ y $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$.

25 Por el término "escoria de aluminio no salina" se entiende en la presente invención como aquellas escorias de aluminio no salinas con distintos contenidos en hidratos de aluminio procedentes de la obtención de aluminio a partir de chatarras o productos de segunda fusión.

30 En una realización preferida, la escoria de aluminio no salina de la etapa a) tiene un porcentaje de óxidos de aluminio hidratados de entre 5 % y 65 %.

El contenido en aluminatos aumenta en el sinterizado en relación inversa al contenido en hidratos de aluminio en la escoria. Es probable que una parte de la energía mecánica suministrada a la mezcla durante la molienda reactiva se utilice, en forma de

calor, en deshidratar los óxidos de aluminio, pero es probable que el óxido de aluminio resultante de este proceso sea menos reactivo que $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ inicial, existente en las escorias.

5 En la etapa a) del procedimiento se muele escoria de aluminio no salina en presencia de carbonato cálcico CaCO_3 estando la relación molar $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}$ comprendida entre 1:1 y 1:3; preferiblemente 1:3.

10 El incremento en el contenido en C_3A aumenta al crecer relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ de 1:1 a 1:3 y este crecimiento va acompañado de un descenso en los contenidos del CA y C_{12}A_7 .

Se trata de una molienda reactiva donde no se utilizan ligantes.

15 La molienda se realiza utilizando molinos de bolas o de anillos concéntricos como cuerpos moledores. Preferiblemente, la molienda de la etapa a) se lleva a cabo mediante molino de bolas.

20 El molino gira a alta velocidad (> 500 rpm). La energía producida en la fricción o energía de Coriolis, produce un aumento en la temperatura de la mezcla de escoria y carbonato, suficiente como para iniciar las reacciones de deshidratación de los hidratos de aluminio, incluso, en iniciar la reacción de descomposición del carbonato. Preferiblemente, el producto obtenido en la etapa a) tiene un tamaño de partícula medio menor de $40 \mu\text{m}$.

25 La etapa b) del procedimiento de la invención consiste en tratar térmicamente el producto obtenido en la etapa a) a una temperatura de entre 700°C y 750°C para completar la descomposición del carbonato cálcico.

La etapa c) del procedimiento de la invención consiste en tratar térmicamente el producto obtenido en la etapa b) a una temperatura de entre 1300°C y 1400°C .

30 El producto obtenido en la etapa c) se envasa. La Figura 1 representa el esquema del procedimiento de la invención.

35 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la

invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

- 5
 FIG. 1 Esquema básico de obtención de aluminato de calcio.
- FIG. 2. Diagramas de difracción de rayos-x de las escorias; (a) Al-1, (b) Al-2, (c) Al-3 y (d) EM.
- 10
 FIG. 3. Curvas del método de Rietveld para las escorias; (a) Al-1, (b) Al-2, (c) Al-3 y (d) EM
- FIG. 4. (a, b) Imagen de electrones secundarios de la escoria Al-1.
- 15
 FIG. 5. (a, b) Imagen de electrones secundarios de la escoria Al-2.
- FIG. 6. (a, b) Imagen de electrones secundarios de la escoria Al-3.
- 20
 FIG. 7. Diagramas de difracción de RX de los productos sinterizados a 1300°C obtenidos a partir de las distintas escorias estudiadas (a) Al-1S; (b) Al-2S y (c) Al-3S (Molienda reactiva: 1h. Relación molar $Al_2O_3:CaO = 1:1$).
- FIG. 8. Variación de los contenidos en fases cristalinas en función del tiempo de molienda reactiva, después de la sinterización a 1300°C, para las escorias utilizadas. a) Al-1S; b) Al-2S y c) Al-3S.
- 25
 FIG. 9. Imágenes SEM (electrones secundarios) de los sinterizados obtenidos a 1300 °C para una relación molar $Al_2O_3:CaO 1:1$.

30
 Símbolos

Muestra/Fase cristalina	Indicación en diagramas de fases

Escoria Al-1	1
Escoria Al-2	2
Escoria Al-3	3
Sinterizado de la escoria Al-1 (ratio $Al_2O_3:CaO$ 1:1)	1S
Sinterizado de la escoria Al-2 (ratio $Al_2O_3:CaO$ 1:1)	2S
Sinterizado de la escoria Al-3 (ratio $Al_2O_3:CaO$ 1:1)	3S
Silico aluminato de magnesio	SA
Monoaluminato de calcio (CA)	CA
Mayenita ($C_{12}A_7$)	M
Espinela de Mg-Fe	Efe
Melanita	Me
Trialuminato de calcio	C_3A
Espinela de Mg	E
Grossita (CA_2)	G
Gehlenita	Ge
Hibonita 5H	H
Bredigita	B
Wollastonita	W
Vesuvianita	V

FIG. 10. Imagen SEM (electrones retrodispersados) de los sinterizados obtenidos a 1300 °C y relación molar 1:1. a) Al-1S; b) Al-2S y c) Al-3S (S = silico aluminato de magnesio, CA = aluminato de calcio, M = mayenita o $C_{12}A_7$ y E = espinela; Ge = gehlenita).

FIG. 11. Diagramas de fases del sistema $Al_2O_3-SiO_2-CaO$ donde se muestran las escorias iniciales y productos sinterizados obtenidos con relaciones molares $Al_2O_3:CaO$ de 1:1; 1:2 y 1:3.

Símbolos

	Indicación en el diagrama
Escoria Al 1	1
	2

Escoria Al 2	3
Escoria Al 3	
Sinterizado obtenido a partir de la escoria Al 1 para una relación molar Al_2O_3 1:1	1S
Sinterizado obtenido a partir de la escoria Al 2 para una relación molar $Al_2O_3:CaO$ 1:1	2S
Sinterizado obtenido a partir de la escoria Al 3 para una relación molar $Al_2O_3:CaO$ 1:1	3S
Sinterizado obtenido a partir de la escoria Al 1 para una relación molar $Al_2O_3:CaO$ 1:2	1S2
Sinterizado obtenido a partir de la escoria Al 2 para una relación molar $Al_2O_3:CaO$ 1:2	2S2
Sinterizado obtenido a partir de la escoria Al 3 para una relación molar $Al_2O_3:CaO$ 1:2	3S2
Sinterizado obtenido a partir de la escoria Al 1 para una relación molar $Al_2O_3:CaO$ 1:3	1S3
Sinterizado obtenido a partir de la escoria Al 2 para una relación molar $Al_2O_3:CaO$ 1:3	2S3
Sinterizado obtenido a partir de la escoria Al 3 para una relación molar $Al_2O_3:CaO$ 1:3	3S3
Escoria Media	EM
Sinterizado obtenido a partir de la escoria media para una relación molar $Al_2O_3:CaO$ 1:2	S2
Sinterizado obtenido a partir de la escoria media para una relación molar $Al_2O_3:CaO$ 1:3	S3

FIG. 12. Imagen SEM (electrones retrodispersados) de los sinterizados obtenido a 1300 °C y relación molar 1:3. (a) Al-1 3S; (b) Al-2 3S y (c) Al-3 3S (C_3A = trialuminato de calcio, M = mayenita o $C_{12}A_7$, Mg = MgO, P = $Al_{1,95}Fe_{0,49}Mg_{2,65}O_{12}Si_{2,91}$, Gr = $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$, K = $Ca_6(SiO_4)(Si_3O_{10})$, y He = $FeAl_2O_4$).

FIG.13. Imágenes obtenidas en un microscopio de calefacción en el que una muestra de sinterizado obtenido a partir de la escoria media (EM), a 1300 °C y con una relación $Al_2O_3:CaO$ se calienta a 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 1350 °C

5

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

10

Se ha trabajado sobre cuatro muestras de escorias de aluminio no salinas, identificadas como Al-1; Al-2; Al-3 y EM. LAS MUESTRAS Al-1; Al-2 y Al-3 son escorias producidas en la planta de fusión que se diferencian entre sí en el tiempo que han permanecido almacenadas a la intemperie. La muestra EM es una mezcla de las tres escorias descritas anteriormente. La mezcla estaba constituida por un 30 % en peso de la escoria Al-1; un 20% de la escoria Al-2 y un 50% de la escoria Al-3. Los porcentajes en peso de cada de las escorias se eligieron con criterios de efectividad.

15

Muestra Al-1: escoria de aluminio con una antigüedad de 3 a 7 años.

20

Muestra Al-2: escoria de aluminio con una antigüedad de 7 a 10 años, almacenada a la intemperie.

Muestra Al-3: escoria de aluminio reciente, generada entre 2013-2014.

Muestra EM: escoria de aluminio, mezcla de las escorias Al-1; Al-2 y Al-3 (30-20-50)

25

Análisis de la composición química de las muestras de escoria de aluminio

Las escorias de aluminio recibidas se cuartearon y se secaron en estufa (80°C/24 h), determinándose la humedad de cada muestra. Posteriormente, las muestras se molieron en un molino TEMA durante 15 minutos hasta obtener materiales con un tamaño de partícula inferior a 40 µm.

30

Las muestras se atacaron con metaborato de litio a 1050°C y acidificadas con nítrico concentrado (HNO_3) para determinar su composición química mediante Espectroscopia de Plasma de Acoplamiento Inductivo, utilizando para ello un espectrofotómetro de emisión óptico ICP-OES, modelo 725-ES de Varian.

35

Así mismo, se determinaron las pérdidas por calcinación según norma ISO 1171:2010. (815°C/1 h).

En la Tabla 1 se muestra la composición química de las escorias.

5

Tabla 1. Composición química de las escorias (% en peso expresados como óxidos). (*PxC = Pérdidas por calcinación)

	Al-1	Al-2	Al-3	EM
Al ₂ O ₃	75,67	58,42	81,94	75,35
CaO	4,54	4,59	4,718	4,64
Fe ₂ O ₃	3,70	4,55	1,84	2,94
MgO	3,17	1,96	3,35	3,02
SiO ₂	2,99	5,24	4,58	4,24
MnO ₂	0,10	0,25	0,20	0,27
CuO	0,14	0,40	0,10	0,17
ZnO	0,04	2,51	0,05	0,54
NiO	0,03	0,03	0,01	0,02
PxC	7,38	17,39	3,25	7,32
Humedad	2,43	11,67	0	0

10 Las escorias Al-1 y Al-3 presentan composiciones químicas similares, mientras que la escoria Al-2 presenta un menor contenido en Al y un porcentaje mayor de Zn. Las pérdidas por calcinación, que incluyen humedad, agua absorbida intersticialmente, agua de cristalización de fases mineralógicas y descomposición de fases mineralógicas, presentan valores muy diferentes entre sí.

15

Análisis de la composición mineralógica de las muestras de escoria de aluminio.

La composición mineralógica de las muestras de escorias de aluminio se obtuvo mediante Difracción de Rayos-X utilizando para ello un difractor Siemens modelo
 20 D5000, equipado con un ánodo de Cu (radiación Cu K_α) y monocromador de LiF para eliminar la radiación K_β de las muestras que contienen hierro. La tensión y corriente del generador fueron 40 kV y 30 mA respectivamente. La medida se ha realizado en continuo con paso de 0,03° y tiempo de 3 s para cada paso. La interpretación de los

difractogramas se llevó a cabo con ayuda de la base de datos de referencia Powder Diffraction File (PDF-2) del ICDD (International Centre for Diffraction Data) y el paquete informático DIFFRACplus EVA de Bruker AXS.

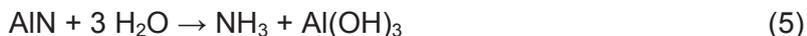
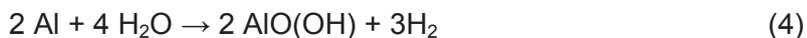
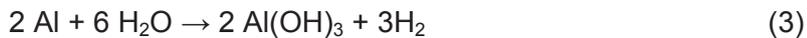
- 5 En la Figura 2 se recogen los diagramas de difracción de las escorias estudiadas. Se observa, que las escorias más antiguas (Al-1 y Al-2) presentan un mayor carácter amorfo que la escoria más reciente (Al-3), que claramente presenta un mayor grado de cristalinidad.
- 10 Se observa que las muestras Al-1 y Al-3 tienen una composición mineralógica similar. En la escoria Al-2, aparecen boehmita y gibbsita, que no aparecen en las otras dos escorias y a la vez, fases como, norstrandita, enstatita y magnesita y la espinela de Mg no están presentes en esta escoria. La muestra Al-2 está más hidratada que las otras dos, posiblemente debido a haber estado almacenada a la intemperie durante
- 15 años.

El estudio cuantitativo de las fases cristalinas presentes en las muestras-escorias se realizó mediante el método Rietveld, a partir de los diagramas de difracción de rayos-X (DRX) (Figura 3).

- 20 La cuantificación de las fases se realizó utilizando el programa de análisis Rietveld Topas (Bruker AXS) para el refinamiento de datos DRX. Una vez realizado el ajuste, su calidad y fiabilidad, se calculó el % de cada fase a partir de los valores residuales, R (Figures of Merit, FOM), considerando que unos valores residuales inferiores al 10%
- 25 garantizan la bondad del ajuste y la fiabilidad de la determinación. La Tabla 2 incluye la composición mineralógica cuantitativa de las escorias estudiadas.

- La escoria Al-2, la de mayor antigüedad, presenta mayores diferencias en cuanto a su composición mineralógica, observándose que presenta un menor contenido de
- 30 aluminio metálico (Al) y nitruro de aluminio (AlN) y en cambio, presenta un contenido elevado en óxidos de aluminio hidratados, gibbsita ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) y boehmita ($\text{AlO}(\text{OH})$), que representa el 50,41% del total.

- Las fases hidratadas del aluminio se pueden haberse formado como consecuencia de
- 35 la hidratación del aluminio metálico y del nitruro de aluminio, conforme a las reacciones (3) a (5):



5

Tabla 2. Composición mineralógica cuantitativa de las escorias estudiadas, expresada en %.

Fase cristalina	Al-1	Al-2	Al-3	EM
$\text{Al}_{1,99}\text{Fe}_{0,11}\text{Mg}_{0,9}\text{O}_4$	23,30	13,57	24,16	6,71
AlN	13,91	3,07	12,89	11,38
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	8,34	6,21	12,00	13,16
Al	11,36	3,82	14,40	18,57
$\text{Al}_{2,4}\text{Mg}_{0,4}\text{O}_4$	23,30	-	15,82	37,2
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	5,91	3,44	2,13	-
Al(OH)_3	1,82	-	0,89	-
Ca(OH)_2	1,40	2,24	2,91	1,72
CaCO_3	8,66	10,28	6,37	6,35
SiO_2	0,78	1,04	0,41	0,97
MgSiO_3	0,75	-	4,46	0,05
MgCO_3	0,56	-	-	0,33
$\gamma\text{-AlO(OH)}$	-	50,41	-	-
$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	-	5,91	-	-
$\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$	-	-	3,57	3,44

10 El contenido total en hidratos de Al y Ca varían en el orden:

$$\text{Al-2 (62\%)} > \text{Al-1 (9,13\%)} > \text{Al-3 (5,95\%)},$$

que es el mismo orden en el que varían las pérdidas por calcinación.

15

Análisis microestructural de las muestras de escoria de aluminio.

El análisis microestructural se realizó por Microscopía Electrónica de Barrido (FESEM) en un equipo HITACHI modelo S-4800, usando un voltaje de 15 kV. Las muestras para microscopía se embutieron en una resina polimérica y se pulieron con las lijas

20

600, 1200 y 2000 (añadiendo a éstas carnauba para proteger la muestra). Posteriormente se pulieron con pasta de diamante de 3 y 1 μm y se metalizaron con carbono en un equipo JEOL modelo JEE 4B.

5 El estudio morfológico se resume en las Figuras 4 a 6. La Figura 4 (a, b) correspondiente a la escoria Al-1, muestra una morfología heterogénea en tamaño y aspecto. Se observa la presencia de granos liberados en los que el aluminio se combina con el oxígeno (alúmina) y con Mg-Fe (espinelas). Aparecen también partículas en las que el elemento mayoritario es el aluminio, sin asociación al oxígeno
10 (aluminio metálico).

En la Figura 5 (a, b) se muestra la morfología de la escoria Al-2 que presenta una superficie de aspecto heterogéneo en tamaño de grano y aspecto. El aluminio aparece asociado a hierro y magnesio (espinela), calcio (en granos mixtos alúmina-calcita y/o
15 portlandita) y silicio (en granos mixtos alúmina-sílice) (a,c). No se observa la presencia de aluminio metálico.

La Figura 6 (a, b) correspondiente a la escoria Al-3. Presenta una superficie de aspecto heterogéneo en tamaño de grano y aspecto. Morfológicamente, la escoria es
20 similar a la escoria Al-1.

A continuación se realizó el procedimiento esquematizado en la Figura 1.

Influencia del tiempo de molienda reactiva

25

Primeramente, se estudió la influencia del tiempo de molienda reactiva en la formación de aluminatos. Para ello, las escorias Al-1; Al-2 y Al-3 se mezclaron con CaCO_3 en una proporción molar $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}$ igual a 1:1, para posteriormente preparar, mediante compactación mecánica, mini-briquetas para someterlas a diferentes tratamientos
30 térmicos. Se utilizó un CaCO_3 de calidad PA “reactivo para análisis”, de PANREAC.

Se realizaron moliendas reactivas durante diferentes tiempos (4, 8, 12, 16 y 24 h), en un molino Pulverisette 6 de Fritsch, a 450 rpm, con 5 bolas de acero inoxidable siendo la relación en peso bolas/mezcla de 6,5.

35

Finalizado el tiempo de molienda se prepararon mini-briquetas cilíndricas (13,5 mm (diámetro) x 5,5 mm (altura)), sin adición de ligantes, mediante conformación con una prensa manual hidráulica Atlas de 15 T de Specac. La presión aplicada fue de 10543 kg/cm² con una presión de 1034 MPa. La cuantificación de los componentes la mezcla se recoge en la Tabla 3.

Tabla 3. Cantidades de carbonato cálcico (C₁₀₀) añadidas a 100 g. de escoria para una relación molar 1:1 Al₂O₃:CaO

Escoria	C ₁₀₀ (g)
Al-1	105,63
Al-2	85,00
Al-3	107,64

10

Posteriormente, las mini-briquetas se sinterizaron en un horno Termiber de Ingeniería Térmica, S.A., a 1300 °C durante 1 h, con un paso previo isotérmico a 750 °C durante 1 h. para lograr la descomposición completa de carbonato cálcico.

15 Los productos sinterizados (Al-1S; Al-2S y Al-3S) se caracterizaron mediante Difracción de RX, cuantificación Rietveld, análisis químico y estudio morfológico mediante SEM, utilizando las técnicas y procedimientos descritos en un apartado anterior. La Figura 7 muestra los diagramas de difracción de RX de los productos sinterizados a 1300 °C obtenidos para las distintas escorias estudiadas.

20

Del estudio de la composición mineralógica de los sinterizados, se deduce que no existe una variación significativa de la composición de los sinterizados en función del tiempo de molienda (Figura 8). En consecuencia, para el estudio del resto de los parámetros del proceso, se utilizará un tiempo de molienda reactiva de 1 hora.

25

Es de destacar la influencia que en la formación de aluminatos tiene la antigüedad de la escoria. Así, en el sinterizado Al-3S se observa un mayor contenido en aluminatos (CA y C₁₂A₇) que en el resto. En el sinterizado Al-3S el contenido total en aluminatos está comprendido entre 69% y 74%, frente a un 49% - 56% en el sinterizado Al-1S y 30 11% - 15% en el sinterizado Al-2S (Tabla 4).

De los resultados obtenidos, se deduce la existencia de una relación inversa entre el contenido en hidratos de Ca y Al en la escoria inicial y el contenido en aluminatos en el producto sinterizado.

Contenido en hidratos	Al-2 > Al-1 > Al-3
“Edad” escoria	
Contenido en aluminatos producto sinterizado	Al-2 < Al-1 < Al-3

5

Tabla 4.- Composición mineralógica de los materiales sinterizados con cada una de las escorias (Relación molar CaO:Al₂O₃ 1:1. Tiempos de reacción comprendidos entre 1 h y 48 h)

Fases Cristalinas	Al-1S (%)	Al-2S (%)	Al-3S (%)
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ (C ₁₂ A ₇)	17,95 - 21,39	10,96 - 15,51	22,19 - 24,68
Al ₂ CaO ₄ (CA)	31,10 - 34,47	-	46,51 - 49,01
Total Aluminatos	49 - 56	11 - 15	69 - 74
Al _{1,99} Fe _{0,11} Mg _{0,90} O ₄	4,93 - 6,03	5,85 - 8,04	9,84 - 10,64
Ca ₂₀ Mg ₃ Al ₂₆ Si ₃ O ₆₈	40,13 - 42,86	76,45 - 82,82	-
Ca ₃ Fe ₂ [SiO ₄] ₃ (andradite)	-	-	4,95 - 5,64
Al ₂ Ca ₂ O ₇ Si (gehlenite)	-	-	13,03 - 15,13
Total resto de Fases	45 - 49	82 - 91	28 - 33

10

Finalmente, en la Tabla 5 se recoge la composición química de los sinterizados obtenidos para un tiempo de molienda reactiva de 1h.

Tabla 5. Composición química (% peso) de los sinterizados obtenidos para un tiempo de molienda de 1h y una relación molar Al₂O₃:CaO igual a 1:1

15

Componente	Al-1S	Al-2S	Al-3S
------------	-------	-------	-------

Al ₂ O ₃	51,75	49,25	56,63
Fe ₂ O ₃	2,68	2,27	1,54
CaO	35,87	39,64	38,14
MgO	2,03	1,40	1,84
SiO ₂	5,44	7,82	7,51
MnO ₂	0,21	0,14	0,18
NiO	0,04	0,05	0,04
CuO	0,12	0,35	0,09
ZnO	0,29	2,80	0,16

Morfológicamente, la Figura 9 muestran distintos aspectos de los sinterizados obtenidos a partir de cada una de las escorias estudiadas para un tiempo de molienda reactiva de 1h.

5

En la Figura 9, se pueden identificar, mediante electrones retrodispersados distintas fases mineralógicas existentes en los sinterizados.

En la Figura 10 se muestran los diagramas ternarios de fases de los sistemas Al₂O₃-SiO₂-CaO y Al₂O₃-MgO-CaO situándose en ellos las tres escorias iniciales y los sinterizados obtenidos con cada una de ellas (relación molar Al₂O₃ : CaO igual a 1:1).

10

Los sinterizados entran dentro de la zona de composiciones químicas de escorias sintéticas señalada por Richardson (1974) [Richardson, F.D. Physical chemistry of metal son metallurgy. Vol. 2. Academic Press, 1974. Synthetic slags for steelmaking. AMG Vanadium, Inc. 2010.] (ver Figura 10) como adecuadas para su uso en la fabricación de aceros, especialmente por su efecto desulfurante. Al mismo tiempo, los sinterizados presentan contenidos en MgO alrededor del 2 % , lo que representa un valor añadido, ya que este compuesto tiene un efecto favorable en la protección de los refractarios.

15

20

Influencia de la relación molar CaO:Al₂O₃ en la formación de aluminatos de calcio

Se prepararon mezclas de escoria con las cantidades de CaCO₃ que se recogen en la Tabla 6 para relaciones molares Al₂O₃:CaO de 1:1; 1:2 y 1:3. El tiempo de molienda reactiva fue de 1 h. y las mini briquetas se sinterizaron a 1300 °C.

25

Tabla 6. Cantidades de carbonato cálcico (C_{100}) añadidas a 100 g. de escoria para distintas relaciones molares Al_2O_3/CaO

Escoria	C_{100} (g)		
	Ratio 1:1	Ratio 1:2	Ratio 1:3
Al-1	105,63	211,26	316,89
Al-2	85,00	170,00	255,00
Al-3	107,64	215,28	322,92
EM	-	205,02	338,28

- 5 La composición química de los sinterizados obtenidos para las distintas relaciones molares y escorias utilizadas se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Composición química media de los materiales sinterizados obtenidos en función de la relación molar $Al_2O_3:CaO$.

10

Componente (% peso)	Relación molar 1:1					Relación molar 1:2					Relación molar 1:3				
	Al1 1S	Al2 1S	Al3 1S	EM 1S		Al1 2S	Al2 2S	Al3 2S	EM 2S		Al1 3S	Al2 3S	Al3 3S	EM 3S	
Al ₂ O ₃	51,75	49,25	51,75	-		41,98	38,12	39,11	42,43		31,88	28,94	34,68	31,23	
Fe ₂ O ₃	2,68	2,27	2,68	-		1,69	1,75	1,02	1,73		1,36	1,61	0,81	1,37	
CaO	35,87	39,64	35,87	-		58,87	55,77	55,81	57,54		61,80	63,96	65,32	65,56	
MgO	2,03	1,40	2,03	-		1,07	1,41	1,47	1,60		1,20	0,92	1,29	1,99	
SiO ₂	5,44	7,82	5,44	-		3,85	2,50	2,94	3,24		3,87	4,62	4,51	3,47	
MnO ₂	0,21	0,14	0,21	-		0,11	0,17	0,14	0,15		0,13	0,08	0,11	0,12	
NiO	0,04	0,05	0,04	-		0,027	0,022	0,015	0,02		0,02	0,02	0,05	0,02	
CuO	0,12	0,35	0,12	-		0,29	0,065	0,035	0,15		0,09	0,21	0,05	0,11	
ZnO	0,29	2,80	0,29	-		2,39	2,70	0,12	0,69		0,22	1,91	0,11	0,40	

La composición mineralógica, después de la cuantificación de fases realizada mediante el método Rietved, aparece en la Tabla 8.

5 Tabla 8. Composición (%) en fase cristalina de los sinterizados obtenidos para la relación molar Al₂O₃:CaO igual a 1:3 a partir de las escorias iniciales.

Componente (% peso)	Relación molar 1:1				Relación molar 1:2				Relación molar 1:3			
	Al1 1S	Al2 1S	Al3 1S	EM 1S	Al1 2S	Al2 2S	Al3 2S	EM 2S	Al1 3S	Al2 3S	Al3 3S	EM 3S
CaAl ₂ O ₄ (CA)	31,1	-	46,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO ₃ (Al ₂ O ₃) (C ₃ A)	-	-	-	-	49,4	49,8	39,2	49,5	85,0	71,6	87,0	82,2
(CaO) ₁₂ (Al ₂ O ₃) ₇ (C ₁₂ A ₇)	18,0	11,0	22,2	-	32,4	30,6	41,5	31,4	5,2	3,7	5,3	6,1
Total Aluminatos	49,1	11,0	68,7	-	81,9	80,5	80,7	81,2	90,2	75,4	92,2	88,6
Al _{1,86} Fe _{0,49} Mg _{2,65} O ₁₂ Si _{2,81}	4,9	5,9	9,8	-	2,6	10,9	1,7	3,8	2,3	9,7	1,8	2,9
Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	-	-	-	-	13,4	-	16,0	13,3	2,1	1,8	1,4	-
Ca ₆ (SiO ₄)(Si ₃ O ₁₀)	-	-	-	-	-	7,0	-	-	-	9,0	-	-
Al _{0,2} Fe _{1,8} MgO ₄	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	1,0	-	-
Ca ₂₀ Mg ₃ Al ₂₆ Si ₃ O ₈₈	40,1	76,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca ₃ Fe ₂ [SiO ₄] ₃	-	-	4,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ Ca ₂ O ₇ Si	-	-	13,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total silicatos y otras fases	45,0	82,3	28,7	-	16,0	20,0	17,7	17,1	4,4	21,6	3,1	2,9
SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-
CaO	-	-	-	-	-	-	-	-	3,3	2,8	2,2	5,6
MgO	-	-	-	-	-	-	-	1,7	2,0	-	2,3	2,8

En la Tabla 8 se observa que los sinterizados obtenidos para relaciones molares $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}$ superiores a 1:1 están constituidos fundamentalmente por aluminatos. En cambio, para una relación molar 1:1 el contenido en silicatos y otras fases mineralógicas es superior al contenido en aluminatos, excepto para el caso de la escoria Al_3 en la que sucede lo contrario.

La Tabla 9, compara los contenidos en aluminatos y silicatos en los productos sinterizados obtenidos para distintas relaciones molares y escorias.

10 Tabla 9. Composición (%) en fases cristalinas de los sinterizados obtenidos para la relaciones molares $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}$ igual a 1:1, 1:2 y 1:3.

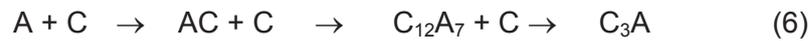
Muestra $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}$	(relación molar Aluminatos (%)	Silicatos y otras fases (%)
Al-1 (ratio 1:1)	49,1	45,0
Al-1 (ratio 1:1)	11,0	82,3
Al-1 (ratio 1:1)	68,7	28,7
EM (ratio 1:1)	-	-
Al-2 (ratio 1:)	81,9	16,0
Al-2 (ratio 1:2)	80,5	19,9
Al-2 (ratio 1:2)	80,7	17,6
EM (ratio 1:2)	81,2	17,1
Al-3 (ratio 1:3)	90,2	4,4
Al-3 (ratio 1:3)	75,4	21,6
Al-3 (ratio 1:3)	92,2	3,1
EM (ratio 1:3)	88,6	2,9

En general, un incremento de la relación molar $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}$ produce una disminución significativa del contenido en silicatos ya que un aumento en el contenido de calcio en el sistema favorece la reacción de este elemento con el aluminio, en detrimento de la reacción del calcio con el silicio.

Con una relación molar 1:3, se produce cambio significativo en la naturaleza de los aluminatos de calcio existentes en los sinterizados respecto de la composición de los sinterizados obtenidos a relaciones molares $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}$ de 1:1 y 1:2. Se observa, para todas las escorias, consideradas, la disminución del C_{12}A_7 , la desaparición del

aluminato monocálcico CA y la formación mayoritaria de aluminato tricálcico (C_3A), al aumentar el contenido de CaO en los sinterizados. Ello es debido a la mayor difusión del Ca^{2+} dentro del Al_2O_3 conforme a la reacción (6) que resume el mecanismo del proceso de formación:

5



Puede comprobarse cómo el aumento de CaO (C) en el sistema transforma el Al_2O_3 (A) en aluminato monocálcico que se transforma posteriormente en $C_{12}A_7$ y quizás otros aluminatos intermedios, y finalmente en aluminato tricálcico.

10

La Figura 11, sitúa, en el diagrama $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ los sinterizados obtenidos para distintas relaciones molares.

15 En la Figura 12, se pueden identificar, mediante electrones retrodispersados las fases mineralógicas existentes en los sinterizados obtenidos a partir de cada una de las escorias estudiadas para un tiempo de molienda reactiva de 1 h y una relación molar $Al_2O_3:CaO$ igual a 1:3.

20 En los sinterizados Al1 2S, Al2 2S y Al3 2S, las fases mayoritarias son los aluminatos de calcio (trialuminato de calcio - C_3A y mayenita - $C_{12}A_7$), siendo mayoritaria, en general, la fase C_3A .

Finalmente, en la Figura 13 se recoge el estudio mediante microscopía de calefacción de una muestra de sinterizado obtenido a partir de la escoria media (EM) con una adición de CaO necesaria para lograr una relación $Al_2O_3:CaO$ igual a 1:3. La muestra de sinterizado se calentó a 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura final de 1350 °C. Se observa, que a 1280 °C se produce una disminución en el área de la muestra, indicativo del inicio de la deformación. Sin embargo, a la temperatura final del ensayo, la muestra no alcanza la temperatura de la esfera ni de la semiesfera, con lo cual, cumple una de las propiedades fundamentales de los aluminatos para uso en la industria metalúrgica: estabilidad térmica a temperaturas del orden de 1300 °C.

25

30

35

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de los aluminatos de calcio CaAl_2O_4 (CA), CaAl_4O_7 (CA₂), $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C₁₂A₇), Ca_3AlO_6 (C₃A) y $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (CA₆), donde C = CaO y A = Al_2O_3 , que comprende las siguientes etapas:
 - a) llevar a cabo una molienda reactiva de la escoria de aluminio no salina procedente de la recuperación mediante fusión de chatarras de aluminio o de productos de segunda fusión de este metal en presencia de carbonato cálcico CaCO_3 ;
 - b) tratar térmicamente el producto obtenido en la etapa a) a una temperatura de entre 700 °C y 750 °C;
 - c) tratar térmicamente el producto obtenido en la etapa b) a una temperatura de entre 1300 °C y 1400 °C.
2. Procedimiento de obtención según la reivindicación anterior, donde la escoria de aluminio no salina de la etapa a) tiene un porcentaje de óxidos de aluminio hidratados de entre 5 % y 65 %.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde la relación molar $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}$ de la escoria de aluminio no salina de la etapa a) es 1:3.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la molienda de la etapa a) se lleva a cabo mediante molino de bolas.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el producto obtenido en la etapa a) tiene un tamaño de partícula medio menor de 40 μm .
6. Procedimiento según cualquiera de la reivindicación 3, donde el contenido en aluminatos de calcio CaAl_2O_4 (CA), CaAl_4O_7 (CA₂), $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C₁₂A₇), Ca_3AlO_6 (C₃A) y $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (CA₆), donde C = CaO y A = Al_2O_3 , de la etapa c) está comprendido entre el 70 % y el 92 %.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 6, donde el contenido en aluminatos tricálcico Ca_3AlO_6 (C₃A) está comprendido entre el 71 % y el 85 %.

35

FIG. 1

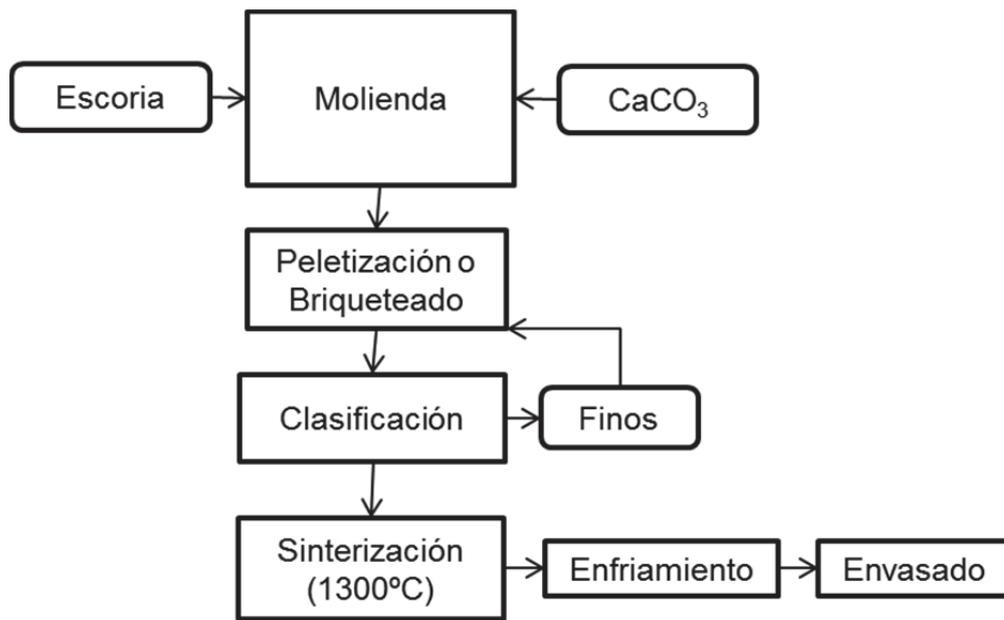
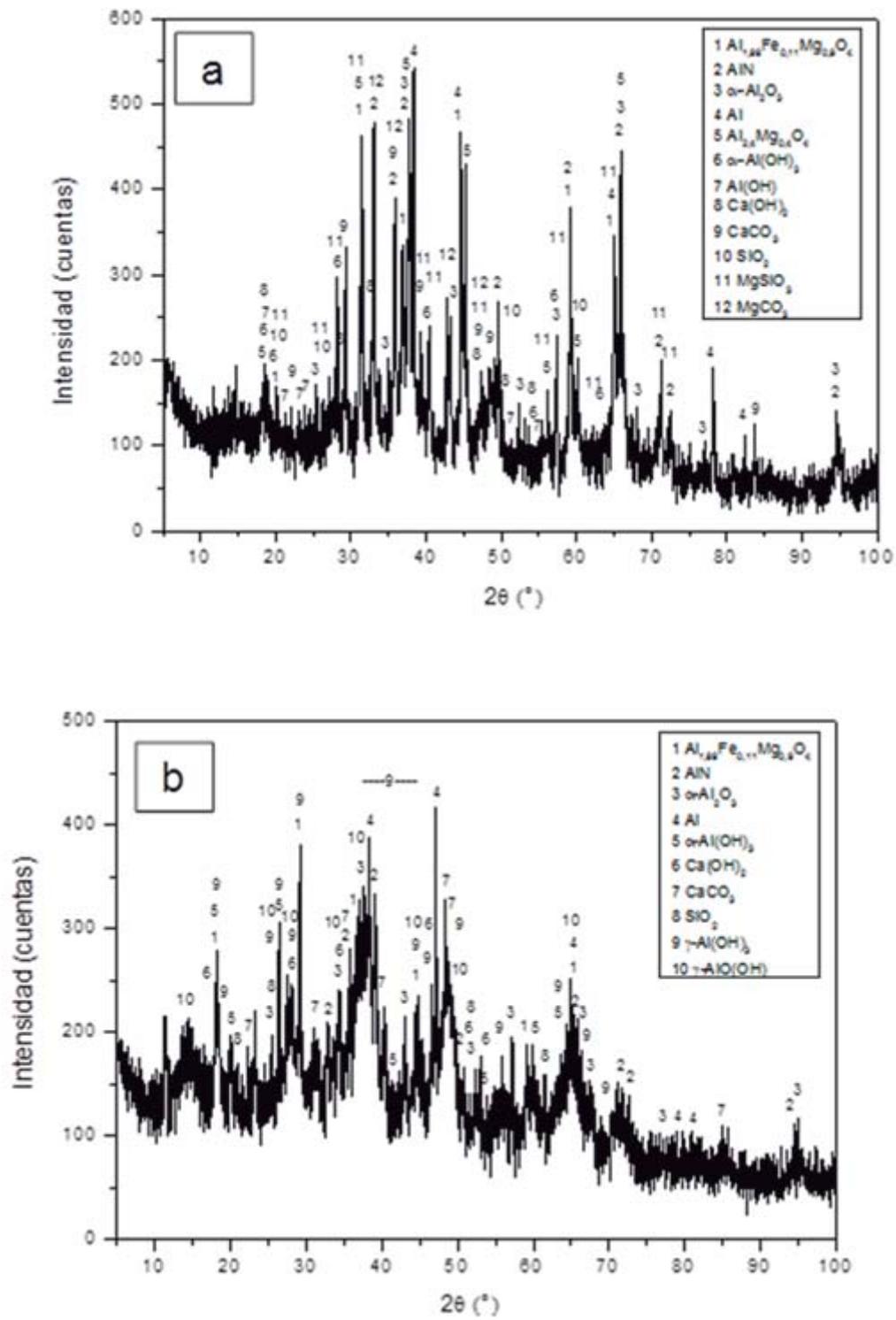


FIG. 2.



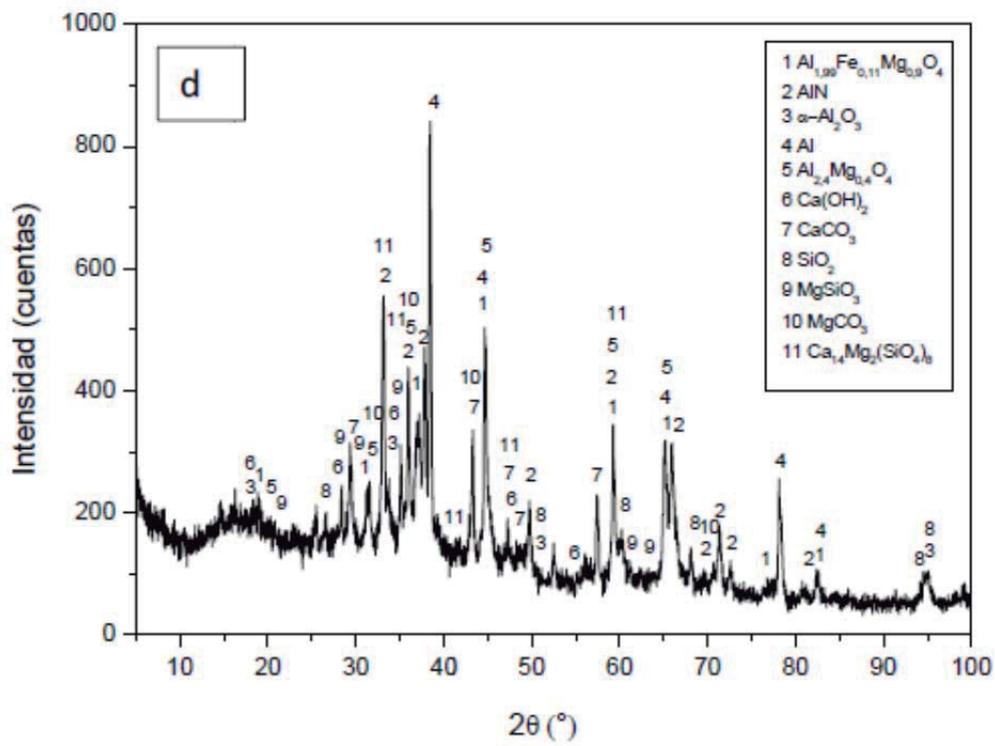
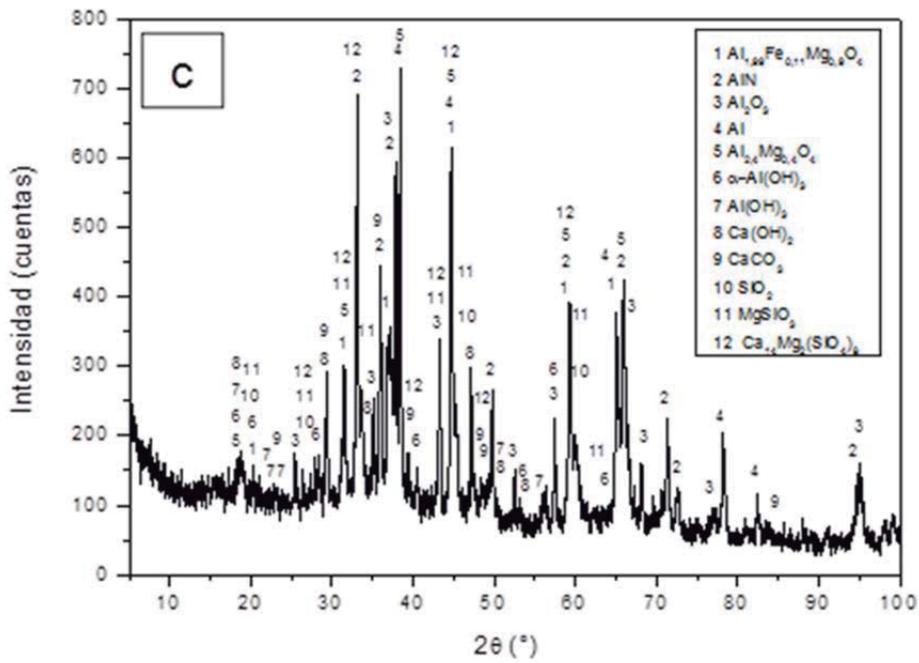


FIG. 3.

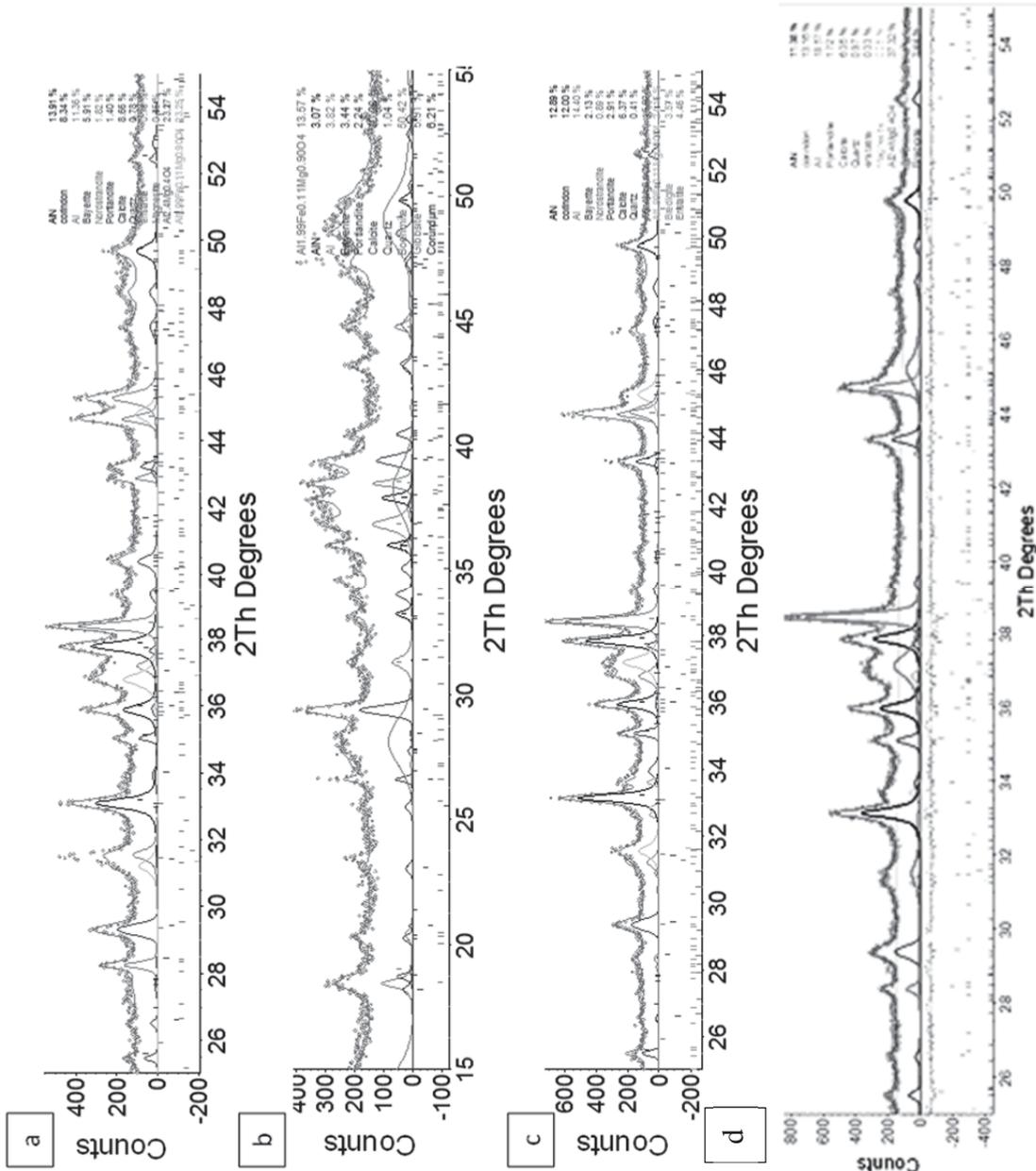


FIG. 4.

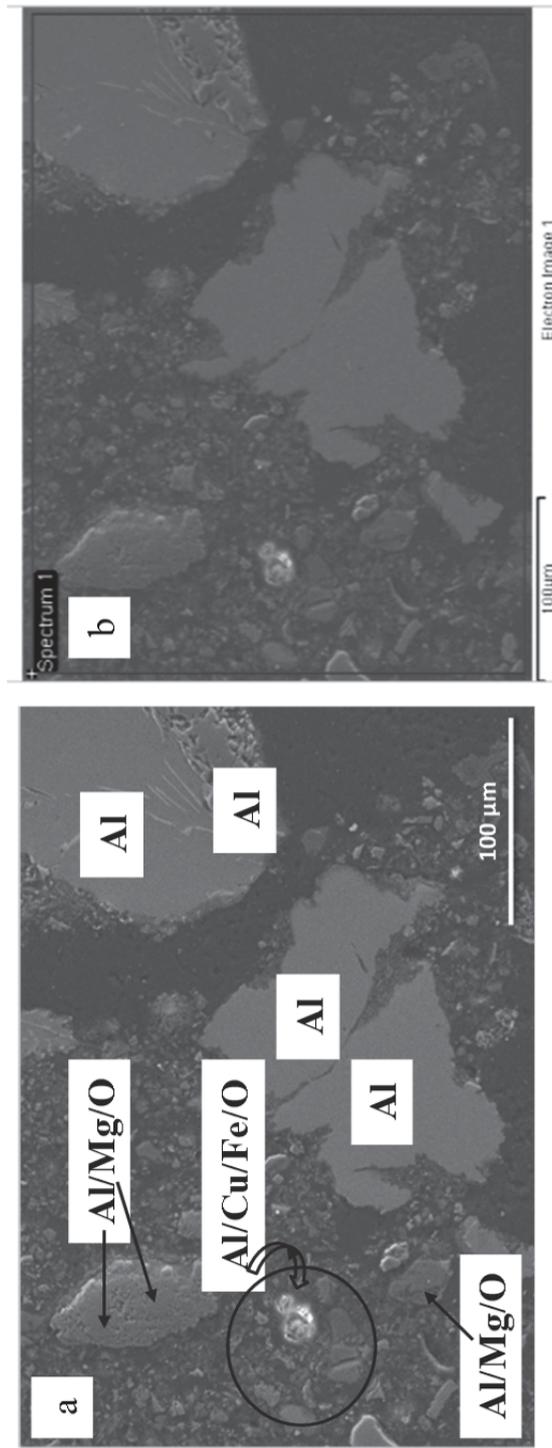


FIG. 5.

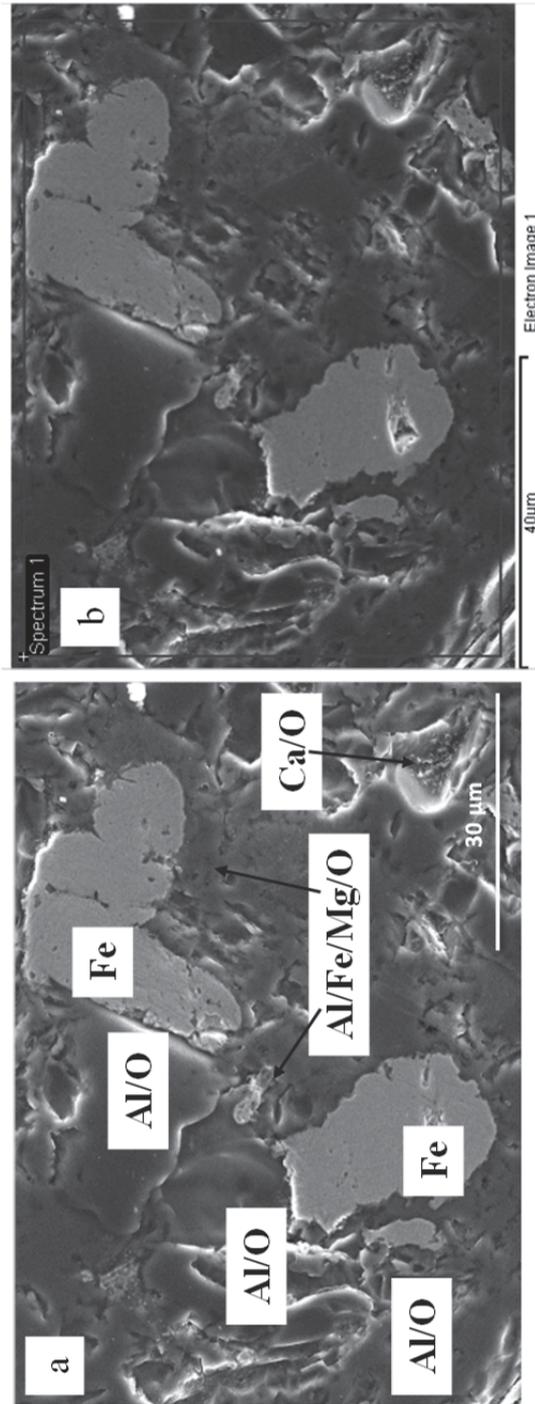


FIG. 6.

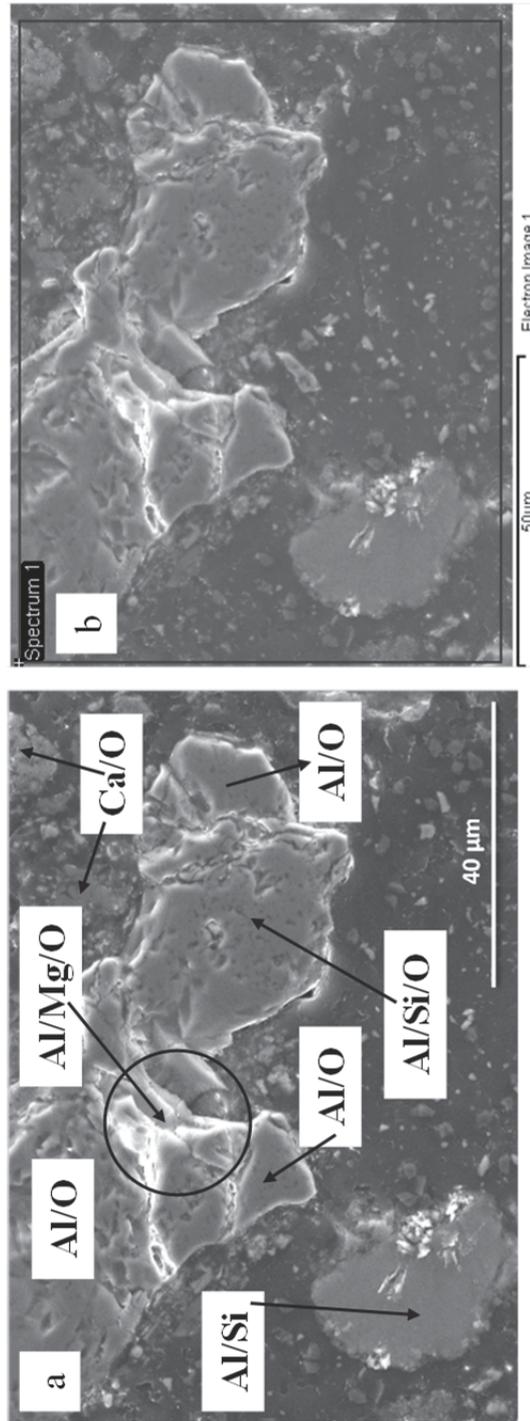
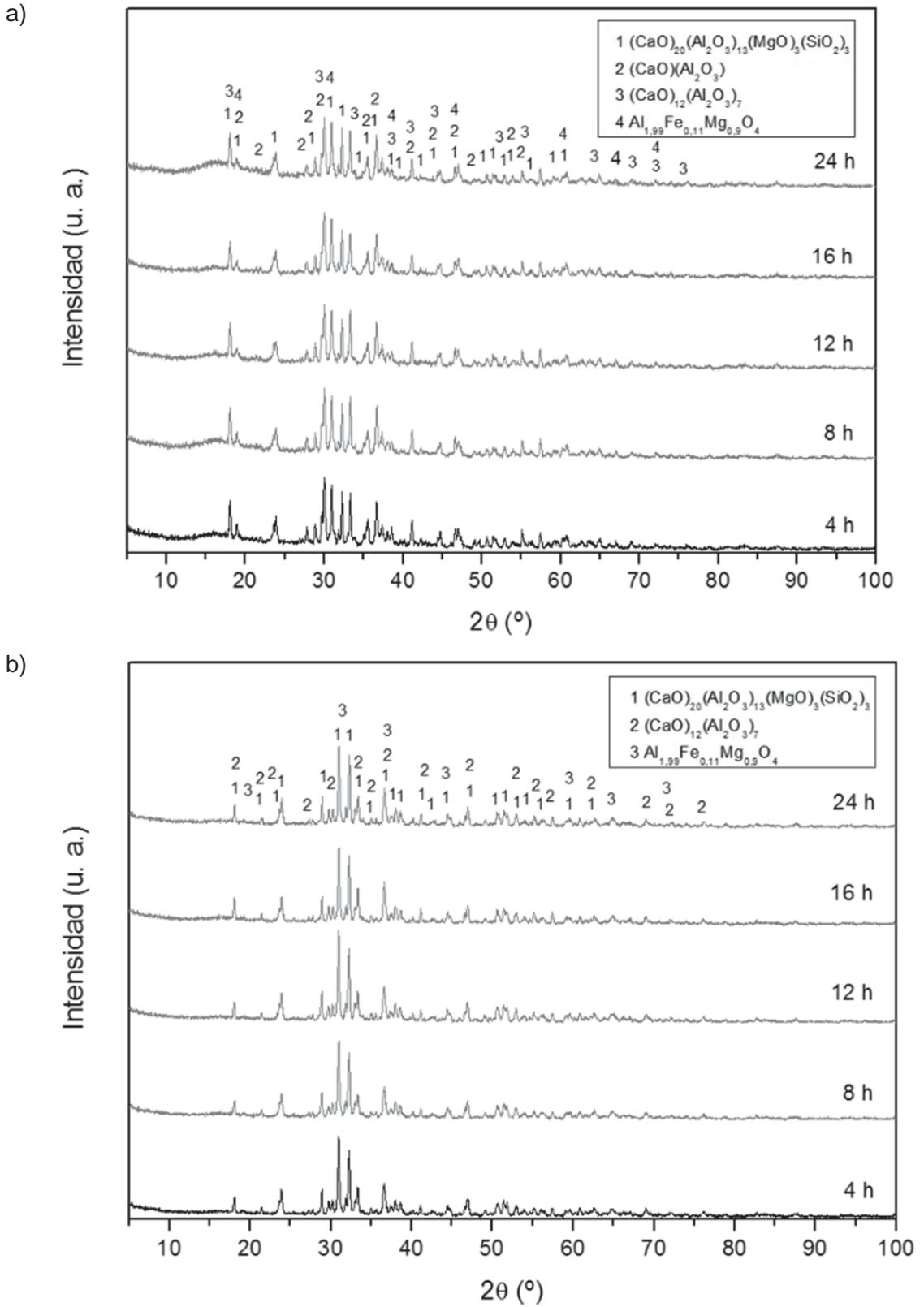


FIG. 7.



c)

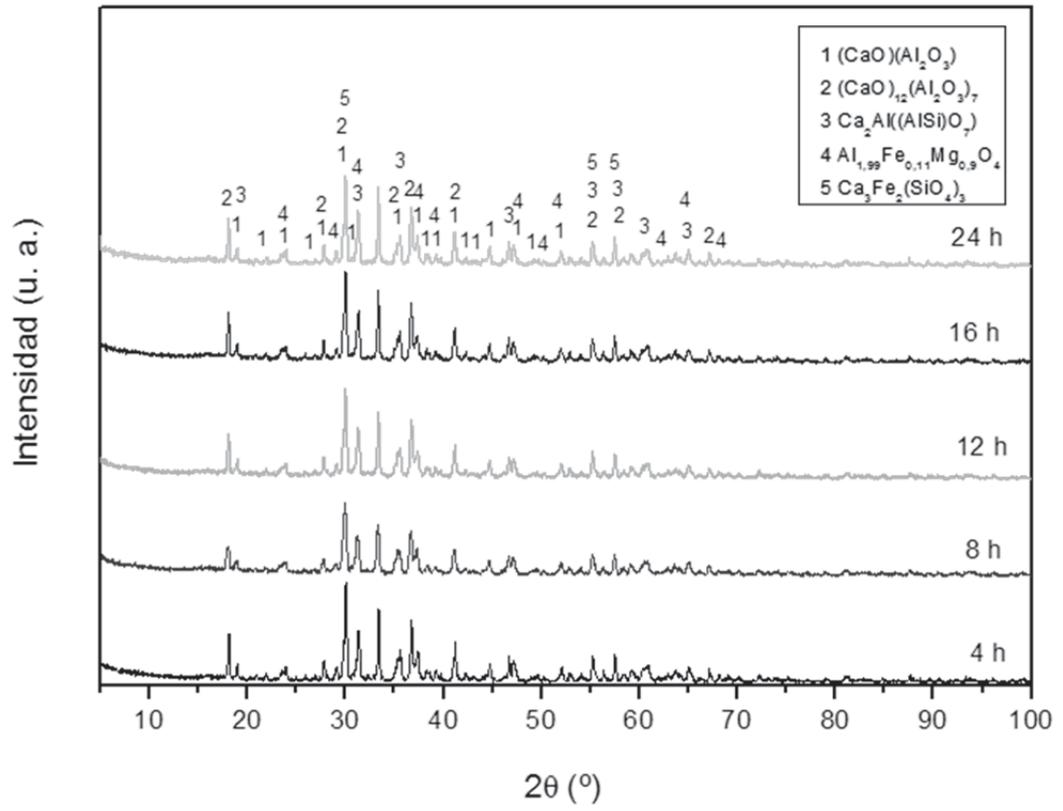
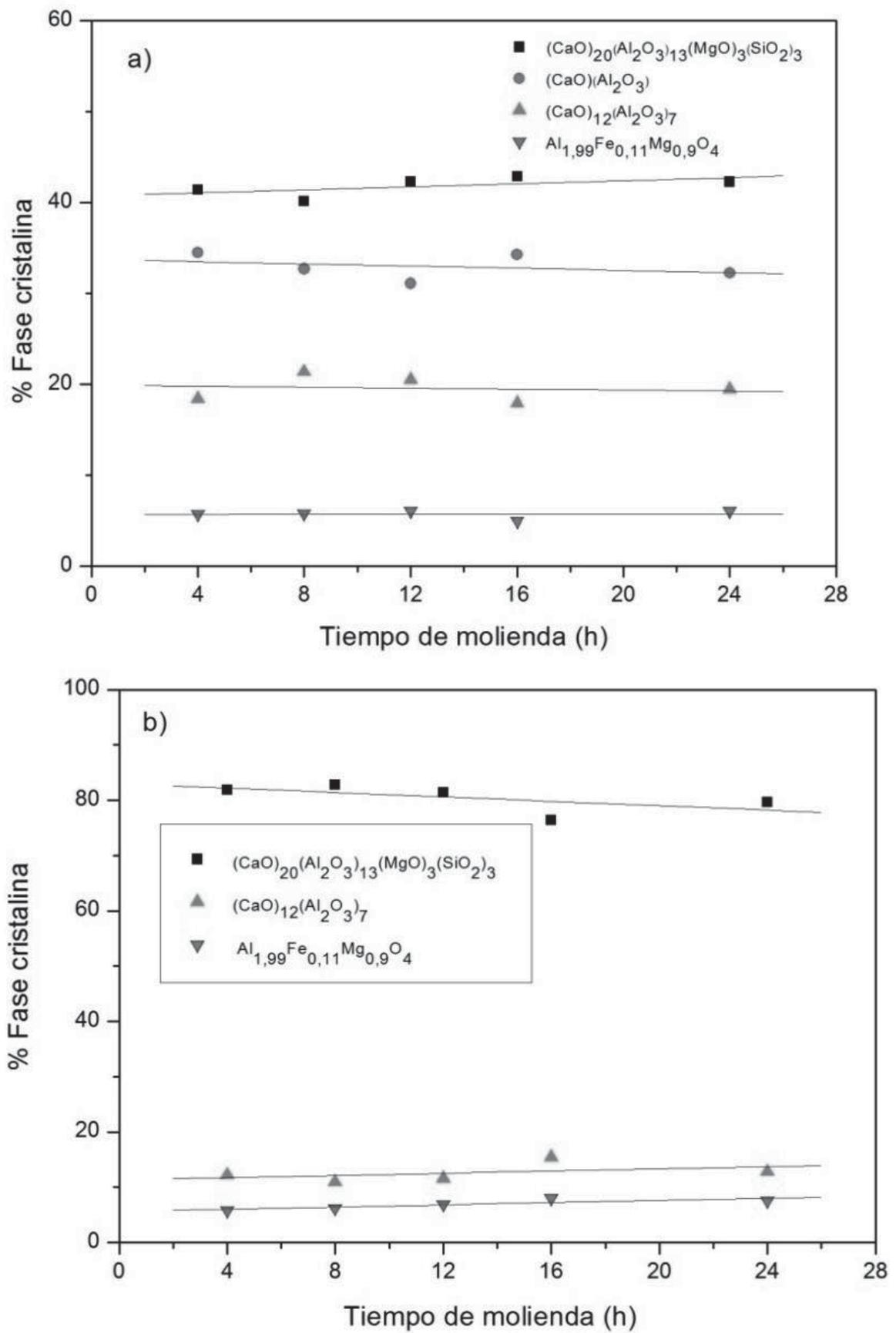


FIG. 8.



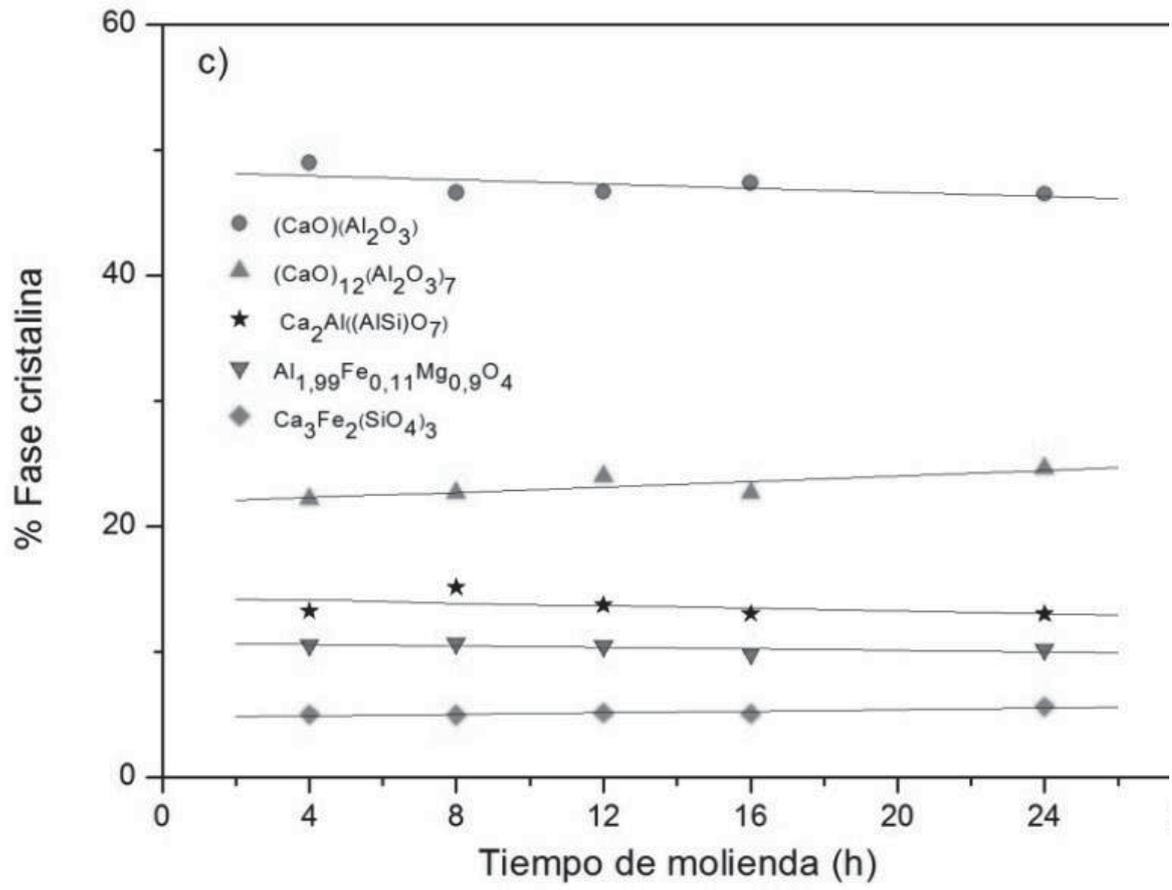


FIG. 9.

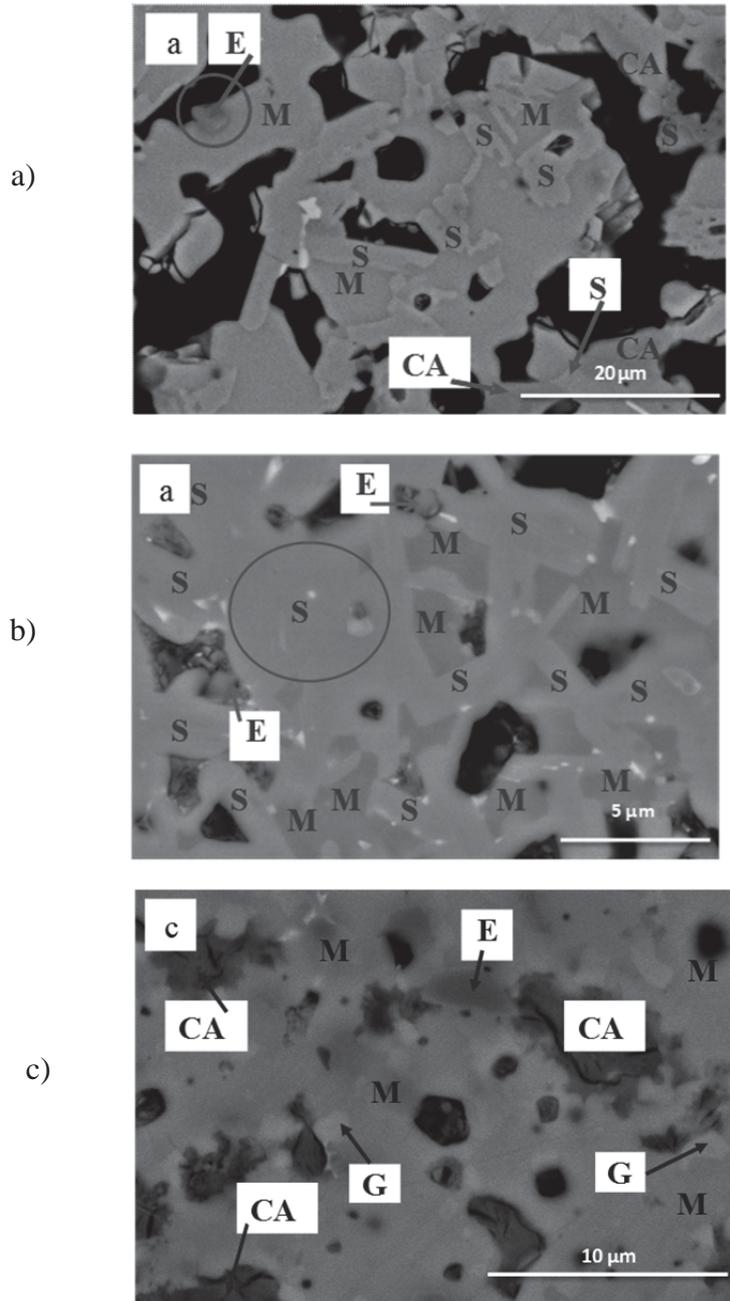


FIG. 10.

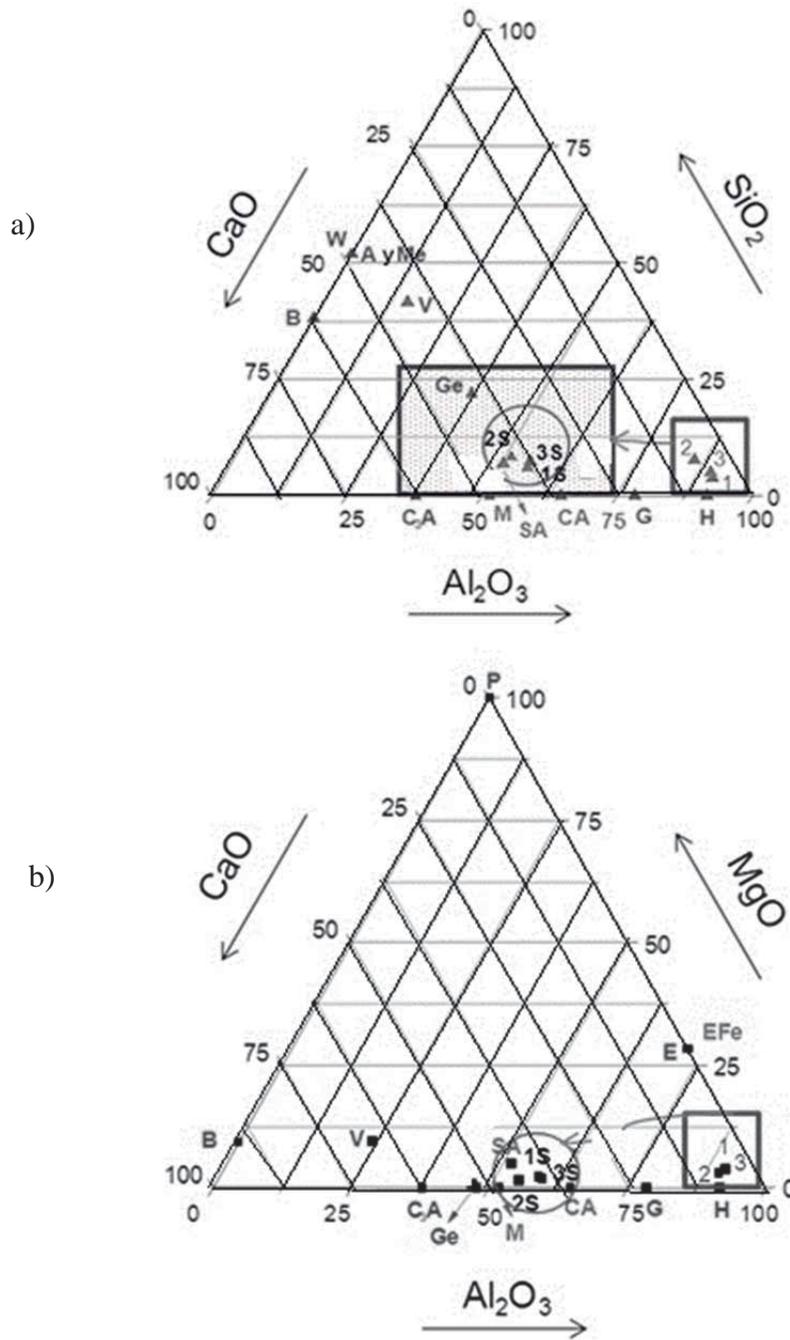


FIG. 11.

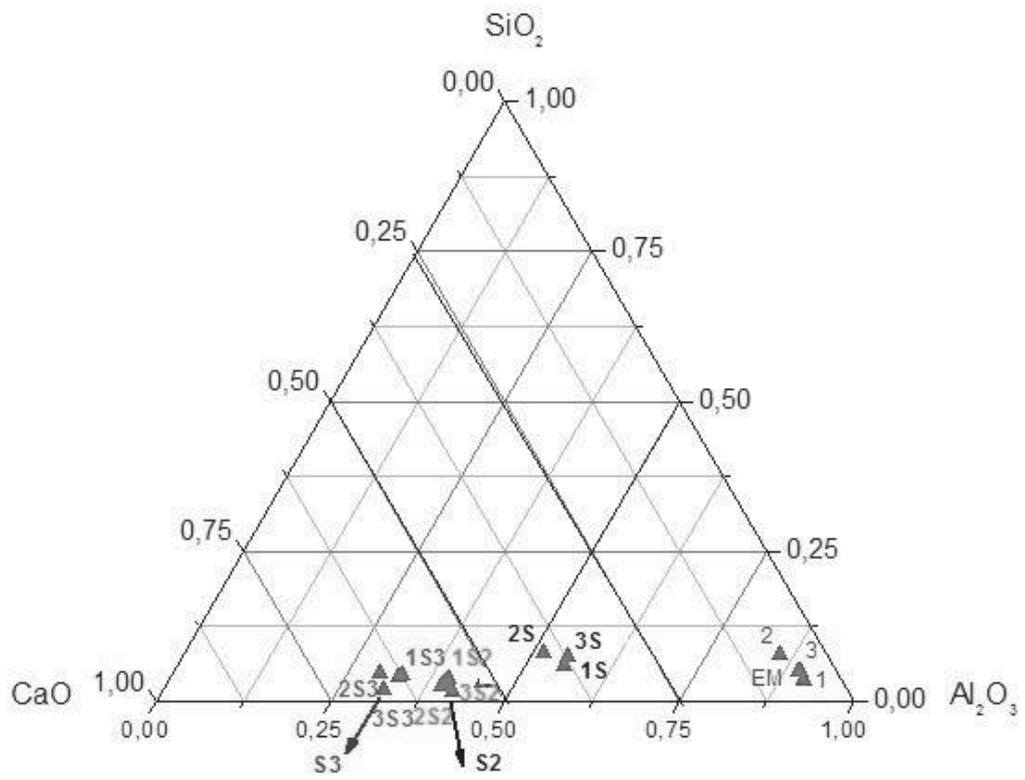


FIG. 12.

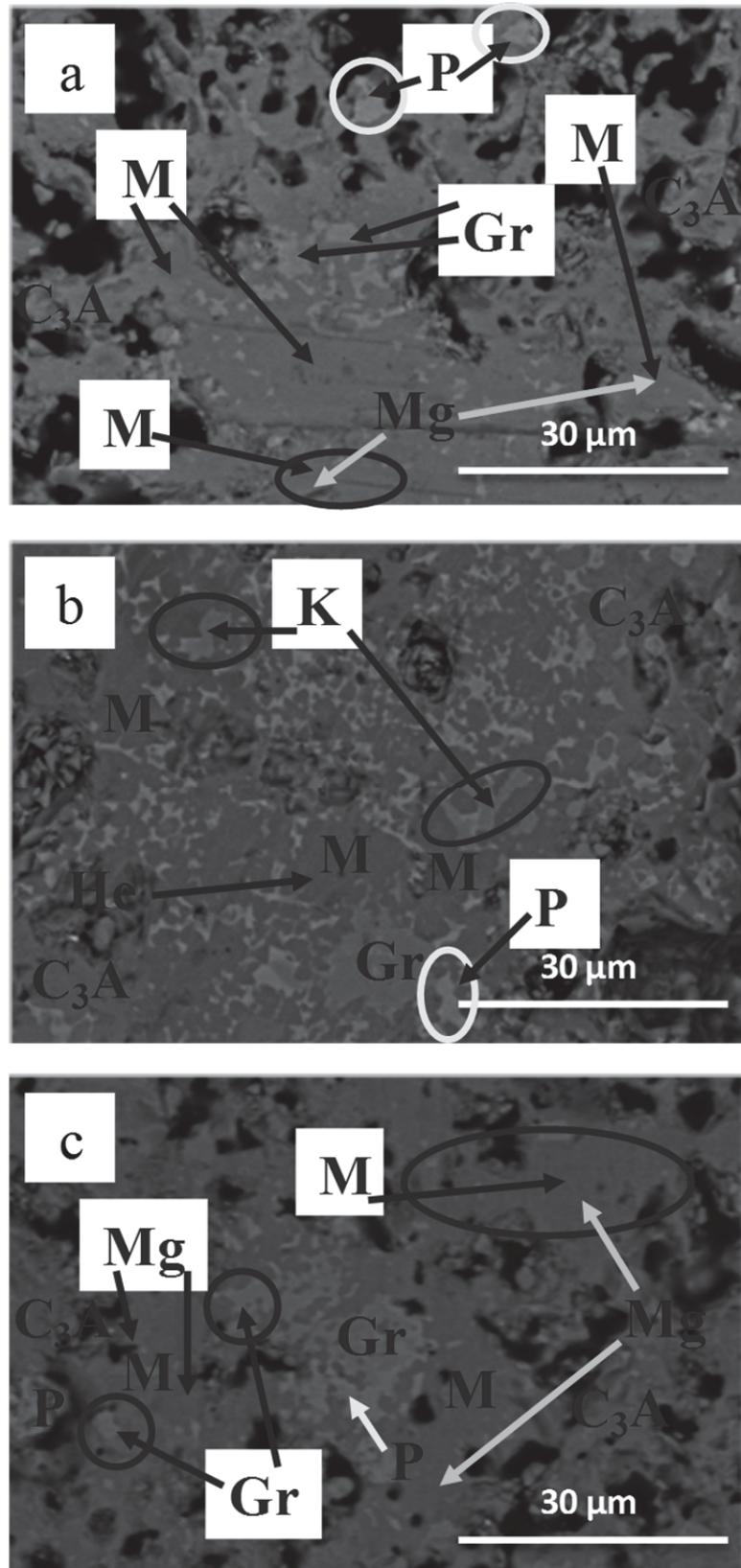


FIG.13.

