

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 808**

51 Int. Cl.:

C21B 3/08 (2006.01)

C04B 5/00 (2006.01)

C21C 5/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2013 PCT/EP2013/062142**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.12.2013 WO13186257**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2013 E 13727949 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 2859125**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de escoria de acería de conversión**

30 Prioridad:

12.06.2012 FR 1255477

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

12.02.2019

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (100.0%)
3, rue Michel-Ange
75016 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**POIRIER, JACQUES;
THEVENIN, GUILLAUME y
PRIGENT, PASCAL**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 699 808 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 de tratamiento de escoria de acería de conversión.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de escoria de acería de conversión.

La escoria de acería de conversión (LAC), también denominado "escoria" a continuación es, en cantidad, el segundo coproducto procedente del proceso siderúrgico, con una producción de aproximadamente 110 kg por tonelada de acero. Los depósitos de escorias representan millones de toneladas en el territorio europeo, inmediatamente accesibles para las fábricas, y la producción anual nominal alcanza 1,2 Mt en Francia, de los cuales más del 50% se queda sin aprovechar. Los depósitos de escorias de convertidores representan millones de toneladas en el territorio europeo, inmediatamente accesibles de los cuales más del 50% sigue sin ser aprovechado.

15 Después de la transformación de la fundición en acero en el convertidor, la escoria se vierte generalmente en amplias fosas en las que se enfría mediante chorro de agua. La escoria solidificada se transporta entonces hasta las instalaciones de cribado para obtener productos calibrados. Estas instalaciones están equipadas de sistemas de clasificación magnética, con el fin de recuperar el máximo de partículas metálicas atrapadas en la escoria durante la colada.

20 Tras este tratamiento, la escoria desmetalizada y cribada se aprovecha típicamente en la ingeniería civil como granulado de bajo valor destinado a los terraplenes y carreteras no recubiertas. En efecto, la escoria presenta una inestabilidad volúmica debido a su concentración en cal libre, que es impuesta por el proceso de producción del acero. Los volúmenes vendidos son generalmente inferiores a los volúmenes producidos, provocando la constitución de almacenamientos internos. Con los años, los existencias actuales en Francia alcanzan varios millones de toneladas. El aprovechamiento de escoria es por lo tanto una meta económica y medioambiental.

25 La escoria comprende del 40 al 60% de cal, combinada con silicatos y por lo tanto no carbonatada. Por otro lado, la escoria contiene siempre unas materias valiosas para el proceso siderúrgico. En Europa, la escoria contiene de promedio del 15 al 25% de masa de hierro elemental distribuida entre hierro metálico (1-5%), FeO (60-70%) y Fe₂O₃ (25-30%). Este hierro se podría aprovechar como materia prima para la producción de acero, lo que daría lugar a ahorros de mineral de hierro y de piedra caliza, utilizado como ajustador de composición para la escoria de alto-horno (HF), así como una disminución de la energía y de la huella de CO₂ del proceso siderúrgico. Además, el contexto actual de alta tensión en las materias primas (disponibilidad, calidad, precio) provoca la necesidad de buscar fuentes alternativas a los minerales de acería en siderurgia. El aprovechamiento de las fases ricas en hierro de la escoria en siderurgia sería por lo tanto muy interesante.

30 La escoria se compone esencialmente de cristales multifásicos de pequeño tamaño (tamaño medio del orden de 20 µm, siendo el tamaño de los cristales más grandes inferior a 100 µm), con unas fases ricas en hierro (ferrita de cal y de magnesita) por un lado, y unas fases ricas en sílice (silicatos de cal), en proporciones similares. Estos dos tipos de fases comprenden ambos, fósforo (generalmente en forma de óxido de fósforo P₂O₅) con una distribución aleatoria. Típicamente, la escoria comprende del orden del 1 al 3% en masa de P₂O₅.

35 Existen dos problemas a superar para poder aprovechar la escoria como producto de partida en siderurgia: por un lado la separación de las fases minerales de la escoria para aislar las fases ricas en hierro, y por otro lado la presencia de fósforo en las fases minerales de la escoria, ya que el fósforo es indeseable en siderurgia.

40 En primer lugar, el aprovechamiento de la escoria necesita la separación de las fases minerales que comprende. Por supuesto, las tecnologías actuales de trituración permiten triturar la escoria, pero la trituración no es selectiva ya que no permite separar posteriormente las fases ricas en hierro (ferrita de cal) de las fases ricas en sílice (silicato de cal).

45 Por otro lado, uno de los papeles principales de la escoria del convertidor en la elaboración del acero es la extracción del fósforo de la colada. En el caso de un reciclado directo de la escoria, el fósforo retirado por el convertidor se reinyectaría en el alto horno, lo que limita considerablemente el interés de esta práctica en la actualidad, en particular en el ámbito de producciones que favorecen los aceros con contenido ultra-bajo de fósforo.

50 Estos inconvenientes explican el bajo porcentaje de reciclado de la escoria en Europa, que varía del 40 al 0%. La escoria se debe aprovechar entonces en mercados fuera de la siderurgia. El acceso a estos mercados depende nuevamente de las condiciones locales, en particular debido al bajo valor añadido de la escoria y de los costes de transporte. Numerosos proyectos de investigación en todo el mundo han estudiado nuevas vías de aprovechamiento para la escoria, pero en la mayoría de los casos, el valor del hierro se pierde, incluso diluye el valor de los otros minerales presentes.

55 Hasta ahora, todas las técnicas destinadas a separar los minerales presentes en la escoria de acería de

conversión se han basado en procesos pirometalúrgicos. Los métodos existentes comprenden dos inconvenientes principales:

- en primer lugar, estos métodos necesitan la re-fusión de la escoria y la reducción de los óxidos de hierro por el carbono, lo que corresponde a un coste energético y a un impacto sobre las emisiones de CO₂ considerables;
- después, el fósforo presente en la escoria también se reduce y vuelve a pasar a la colada, dando así una colada fosforosa inutilizable en los procesos siderúrgicos actuales.

Por ejemplo, uno de los procedimientos más utilizados para el tratamiento de la escoria es el procedimiento ZEWA (ZEro WAste - Simens-Voest Alpine Industries), que comprende la re-fusión de la escoria a 1600°C y después la adición de carbono como sistema reductor para reducir el óxido de hierro a hierro (Borlée *et al.*, La revue de métallurgie-CIT enero de 2005, p. 59-67). Este procedimiento genera emisiones de CO₂ que se tratan precisamente de evitar actualmente. Además, durante el tratamiento, el P₂O₅ presente en la escoria también se reduce a fósforo y migra principalmente (más del 80%) hacia la fase enriquecida con hierro, lo que es perjudicial para la utilización de esta fase en siderurgia, como se ha explicado anteriormente. Es, por lo tanto, necesaria una etapa posterior de desfosforación.

Por lo tanto, existe una necesidad de proporcionar un procedimiento alternativo de tratamiento de las escorias que no presente estos inconvenientes. En particular, el desarrollo de un procedimiento de tratamiento de la escoria de acería de conversión que permita aislar unas fases ricas en hierro de la escoria poco contaminadas por fósforo para poder reutilizarlas como materia prima en siderurgia.

Para ello, la invención tiene por objeto un procedimiento de tratamiento de escoria de acería de conversión que comprende las etapas de:

a) enfriamiento de una escoria de acería de conversión de una temperatura inicial T_i comprendida entre 1500 y 1600°C a una temperatura de meseta T_p comprendida entre 1200 y 1400°C, entendiéndose que:

- la velocidad media de enfriamiento de la temperatura inicial T_i a la temperatura de meseta T_p es inferior o igual a 10°C por minuto, y
- la velocidad máxima de enfriamiento de la temperatura inicial T_i a la temperatura de meseta T_p es inferior a 20°C por minuto, y después

b) eventualmente mantenimiento de la escoria de acería de conversión a la temperatura de meseta T_p durante 1 a 48 horas, y después

c) enfriamiento de la escoria de acería de conversión de la temperatura de meseta T_p a una temperatura final T_f inferior a 1200°C,

por lo cual se forman unas fases a base de silicato de cal de tamaño medio superior a 30 µm y unas fases a base de ferrita de cal,

d) trituración de la escoria de acería de conversión obtenida después del enfriamiento,

e) separación de las fases a base de silicato de cal y de las fases a base de ferrita de cal.

* Definiciones

Por “velocidad media de enfriamiento de la temperatura inicial T_i a la temperatura de meseta T_p” se entiende la relación entre la diferencia entre T_i y T_p en °C sobre el tiempo en minuto para que la escoria pase de la temperatura inicial T_i a la temperatura de meseta T_p.

Por “velocidad máxima de enfriamiento de la temperatura inicial T_i a la temperatura de meseta T_p es inferior a 20°C por minuto” se entiende que en cualquier momento durante el enfriamiento de T_i a T_p, la velocidad de enfriamiento no excede 20°C por minuto.

En el sentido de la presente solicitud, cualquier velocidad de enfriamiento (velocidad media de enfriamiento y velocidad máxima de enfriamiento) se entiende como siendo una media de todas las velocidades de enfriamiento en todos los puntos de la escoria.

En efecto, en algunos modos de realización, y en particular cuando las masas de escoria utilizadas en el procedimiento según la invención son bajas, la temperatura es homogénea en toda la escoria sometida al procedimiento y, en cualquier momento, las velocidades de enfriamiento de la escoria son las mismas en

cualquier punto de la escoria.

Por el contrario, cuando unas masas importantes de escoria son utilizadas en el procedimiento según la invención, lo que es generalmente el caso durante una aplicación industrial, a un instante t , la temperatura puede ser diferente de un punto a otro de la escoria, y las velocidades de enfriamiento pueden ser diferentes, de un punto a otro de la escoria. A título ilustrativo, en el modo de realización (descrito a continuación) en el que el procedimiento no tiene etapa b) y en el que las etapas a) y c) se realizan poniendo la escoria sacada del convertidor en un recipiente cuyas paredes son aislantes del calor, es evidente que la escoria en el centro del recipiente tiene una temperatura más elevada que la escoria próxima a las paredes del recipiente, y que la velocidad de enfriamiento de la escoria próxima a las paredes del recipiente es más elevada que la de la escoria en el centro del recipiente. Así, en el sentido de la presente solicitud, cualquier velocidad de enfriamiento (velocidad media de enfriamiento y velocidad máxima de enfriamiento) se entiende como siendo una media de todas las velocidades de enfriamiento de todos los puntos de la escoria.

En el sentido de la presente solicitud, por “fases a base de silicato de cal” se entiende una fase mineral que comprende principalmente silicato de cal, pero que puede comprender otros compuestos químicos. Por “principalmente” se entiende que la proporción en masa en silicato de cal es superior a la de cualquier otro compuesto químico de esta fase. Típicamente, el procedimiento según la invención permite preparar unas fases a base de silicato de cal que comprenden más del 15% en masa, incluso más del 30% en masa, de SiO_2 y más del 50% en masa, incluso más del 60% en masa, de CaO . Las fases y minerales a base de silicato de cal obtenidas por el procedimiento según la invención son generalmente unas fases alita ($\text{C3S} - (\text{CaO})_3(\text{SiO}_2)$) y/o belita ($\text{C2S} - (\text{CaO})_2(\text{SiO}_2)$), principalmente unas fases C2S (ya que generalmente, las fases C3S que se forman durante el enfriamiento se descomponen en fases C2S y en cal a temperaturas inferiores).

Asimismo, por “fases a base de ferrita de cal” se entiende una fase mineral que comprende principalmente ferrita de cal, pero que puede comprender otros compuestos químicos. Por “principalmente” se entiende que la proporción en masa de ferrita de cal es superior a la de cualquier otro compuesto químico en esta fase. Típicamente, el procedimiento según la invención permite preparar fases a base de ferrita de cal que comprenden más del 30% en masa, incluso más del 40% en masa, de CaO y más del 30%, incluso más del 38% en masa, de Fe_2O_3 .

Las proporciones en masa de compuesto químico de cada fase se pueden determinar por ejemplo mediante análisis elemental o bien por espectrometría en energía (Energy Dispersive Spectrometry EDS).

Las fases minerales y los minerales obtenidos por el procedimiento según la invención no son generalmente esféricas. Las fases a base de silicato de cal tienen generalmente una forma “ovalada” o dendrítica. Así, en la presente solicitud, los tamaños de fases minerales o de minerales son unos tamaños medianos. Los tamaños medianos de las fases minerales se miden generalmente por una medición dimensional estadística, obtenida a partir de imágenes micrográficas en dos dimensiones (2D) (planos de corte) que comprende una escala de medición. La medición del tamaño medio de las fases minerales es aún más precisa:

- que se realiza sobre un gran número de imágenes y por lo tanto de granos (es una medición estadística que depende del muestreo y del número de mediciones),
- que el contraste entre las fases observadas es importante, y
- que las fases son separadas y distintas.

Los programas de análisis de imágenes en 2D (por ejemplo ImageJ) permiten tratar un gran número de datos y determinar estadísticamente las dimensiones siguientes: superficie, tamaño, número - en valor medio y desviación estándar. La ventaja de estos tratamientos es la rapidez y la representatividad.

* Etapas a) a c): enfriamiento

El procedimiento según la invención comprende unas etapas a) y c) de enfriamiento, y eventualmente una etapa b) que corresponde a un mantenimiento a una meseta de temperatura a la temperatura de meseta T_p .

Las etapas a) a c) del procedimiento según la invención permiten enfriar la escoria de una temperatura inicial T_i , comprendida entre 1500 y 1600°C a una temperatura final T_f , inferior a 1200°C.

La temperatura inicial T_i , comprendida entre 1500 y 1600°C, corresponde a la temperatura a la salida de un convertidor. Ventajosamente, el procedimiento según la invención se puede realizar justo después de la formación del acero. La escoria está entonces ya a una temperatura comprendida entre 1500 y 1600°C, y el procedimiento no necesita por lo tanto necesariamente etapa previa de calentamiento de la escoria a esta temperatura. Por el contrario, cuando el procedimiento se aplica a una escoria inicialmente a otra temperatura (por ejemplo a una escoria almacenada, que está a temperatura ambiente), es necesaria una etapa previa de

calentamiento de la escoria a la temperatura inicial comprendida entre 1500 y 1600°C.

La temperatura final T_f es una temperatura inferior a 1200°C. Típicamente, la temperatura final T_f es la temperatura ambiente (del orden de 25°C). En el procedimiento según la invención, la velocidad de enfriamiento entre la temperatura de meseta y la temperatura final T_f es cualquiera. En efecto, la invención se basa en el descubrimiento de que es el control de las velocidades de enfriamiento entre la temperatura inicial T_i y la temperatura de meseta T_p que permite no solamente formar unas fases a base de silicato de cal de tamaño medio superior a 30 μm y unas fases a base de ferrita de cal que son susceptibles de ser separadas unas de las otras por trituración, sino también que el óxido de fósforo presente en la escoria migra muy principalmente en las fases a base de silicato de cal y no en las fases a base de ferrita de cal.

Así, las etapas a), eventual b) y c) del procedimiento según la invención permiten ventajosamente obtener unas fases minerales distintas:

- unas fases a base de ferrita de cal,
- unas fases a base de silicato de cal (principalmente C2S) con unos tamaños medios superiores a 30 μm , preferentemente superior a 50 μm , en particular comprendido entre 30 μm y 100 μm , típicamente entre 50 μm y 100 μm . Estos tamaños son particularmente adecuados para que las fases a base de silicato de cal y a base de ferrita de cal se puedan separar después de la trituración.

Aunque las fases a base de ferrita de cal y a base de silicato de cal sean las fases principales, la escoria enfriada al final de la etapa c) comprende otras fases, por ejemplo unas fases a base de ferrita de magnesita, de magnesita.

Sin estar sujeto a una teoría particular, la formación de fases a base de ferrita de cal por un lado y de fases a base de silicato de cal de tamaño superior a 30 μm por otro lado en las condiciones específicas de las etapas a) a c) se podrían explicar de la siguiente manera. A la temperatura inicial comprendida entre 1500 y 1600°C, el medio es esencialmente una fase líquida. Dentro de esta fase líquida, unos cristales de C3S aparecerían eventualmente alrededor de 1500°C, y unos cristales de C2S aparecerían a alrededor de 1450°C, para formar la fase a base de silicato de cal. Los cristales de la fase a base de ferrita de cal aparecerían a una temperatura del orden de 1300°C, hasta aproximadamente 1050°C. La velocidad media de enfriamiento lenta de la etapa a) entre T_i y T_p (es decir inferior o igual a 10°C/min) favorecería por lo tanto la aparición y el crecimiento de los cristales a base de silicato de cal, y por lo tanto la obtención de fases a base de silicato de cal de tamaño superior a 30 μm .

Además, las etapas a), eventual b) y c) permiten obtener unas fases a base de ferrita de cal que comprenden muy poco óxido de fósforo. Más precisamente, la proporción en masa de óxido de fósforo en las fases a base de ferrita de cal está por debajo del límite de detección del fósforo por microanálisis EDS (Energy dispersive Xray analysis), es decir inferior al 0,5% en masa.

Una baja cantidad en fósforo de las fases a base de ferrita de cal es una condición necesaria para un aprovechamiento siderúrgico de las fases a base de ferrita de cal procedentes del procedimiento según la invención. Ventajosamente, el procedimiento según la invención no necesita por lo tanto etapa ulterior de desfosforación de la fase a base de ferrita de cal antes de su utilización en siderurgia.

En efecto, durante las etapas a), eventual b) y c), el óxido de fósforo migra principalmente en las fases a base de silicatos de cal. Según los resultados por resonancia magnética nuclear (RMN) del sólido y por difracción en rayos X obtenidos, durante la solidificación de la fase a base de silicato de cal, el fósforo, en forma de fosfato de cal, se asocia a las fases C2S. Generalmente, las fases a base de silicatos de cal obtenidas por el procedimiento comprenden entre el 3 y el 7% en masa de P_2O_5 .

En cada fase, las proporciones en masa de P_2O_5 se pueden determinar, por ejemplo, por análisis elemental o bien por espectrometría en energía (Energy dispersive spetrometry EDS).

En un modo de realización del procedimiento según la invención, en la etapa a), la velocidad media de enfriamiento de la temperatura inicial T_i a la temperatura de meseta T_p es inferior a 5°C por minuto. La velocidad media de enfriamiento de la temperatura inicial T_i a la temperatura de meseta T_p pueden ser, en particular, del orden de 1°C por minuto.

Preferentemente, en la etapa a) del procedimiento según la invención, la velocidad máxima de enfriamiento de la temperatura inicial T_i a la temperatura de meseta T_p es inferior a 15°C por minuto.

Tales velocidades medias y máximas de enfriamiento son, en efecto, particularmente adecuadas para obtener unas fases a base de silicato de cal de gran tamaño, y así para facilitar la separación ulterior de las fases a base de silicato de cal y a base de ferrita de cal.

El procedimiento según la invención comprende o no una etapa b) que corresponde a un mantenimiento de la escoria a una constante de temperatura a una temperatura de meseta T_p comprendida entre 1200 y 1400°C, preferentemente del orden de 1300°C.

5 Según una primera alternativa, el procedimiento según la invención comprende la etapa b) de mantenimiento de la escoria de acería de conversión a la temperatura de meseta T_p durante 1 a 48 horas, en particular de 12 a 36 horas, en particular del orden de 24 horas.

10 La presencia de la etapa b) permite ventajosamente obtener unas fases a base de silicato de cal de mayor tamaño, y así facilitar la separación posterior de las fases a base de silicato de cal y a base de ferrita de cal. Sin estar sujeto a una teoría particular, esta etapa b) de mantenimiento de la escoria a la temperatura de meseta T_p , es decir a una temperatura superior o del orden de la temperatura de aparición de los cristales de la fase a base de ferrita de cal, permitiría favorecer la aparición y el crecimiento de los cristales a base de silicato de cal sin que estos estén en competición con la formación de los cristales a base de ferrita de cal. Las fases a base de silicato de cal tendrían por lo tanto un tamaño más grande.

El aumento de la duración del nivel (duración de la etapa b)) permite generalmente aumentar el tamaño de las fases a base de silicato de cal. Se prefiere una duración del nivel del orden de 24 horas.

20 Dicho esto, una etapa de mantenimiento de la escoria a una temperatura de meseta puede ser difícil y costosa de realizar a escala industrial. Típicamente, para realizar el procedimiento a escala industrial, se realizan las etapas a) a c) de enfriamiento:

25 - vertiendo la escoria (de manera general directamente procedente del convertidor) a la temperatura inicial T_i en un recipiente que puede haber sido calentado previamente a la temperatura inicial T_i , por ejemplo con la ayuda de quemadores, y cuyas paredes son aislantes, por ejemplo con unas paredes que comprenden una capa de materiales refractarios aislantes, tales como:

30 - unas paredes de hormigón refractario aislante o de revestimiento refractario aislante,
 - unas paredes metálicas (por ejemplo de hierro fundido) aisladas térmicamente desde el exterior por una capa de material refractario aislante;

35 - y después dejando que se enfríe la escoria, con unas velocidades medias y máximas de enfriamiento que respetan las definidas en la etapa a) del procedimiento según la invención.

40 Típicamente, para minimizar los costes, después de verter la escoria, el recipiente que la contiene ni se calienta ni se enfría (salvo, por supuesto, en el contacto de las paredes externas del recipiente con el aire ambiente). En estas condiciones, se evita generalmente una etapa de mantenimiento de la escoria a una temperatura de meseta.

Así, según una segunda alternativa, el procedimiento según la invención no tiene etapa b). En un modo de realización preferido de esta alternativa, la temperatura de meseta es del orden de 1200°C. En este modo de realización, el procedimiento según la invención comprende entonces las etapas de:

45 a) enfriar una escoria de acería de conversión de una temperatura inicial T_i , comprendida entre 1500 y 1600°C a una temperatura final T_f inferior a 1200°C, entendiéndose que:

50 - la velocidad media de enfriamiento de la temperatura inicial T_i a 1200°C es inferior o igual a 10°C por minuto, y
 - la velocidad máxima de enfriamiento de la temperatura inicial a 1200°C es inferior a 20°C por minuto,
 por lo cual se forman unas fases a base de silicato de cal de tamaño medio superior a 30 μm y unas fases a base de ferrita de cal,

55 d) trituración de la escoria obtenida después del enfriamiento,

60 e) separación de las fases a base de silicato de cal y de las fases a base de ferrita de cal.

La etapa a) corresponde a las etapas a) y c) subsiguientes definidas anteriormente.

Además, el procedimiento según la invención puede también comprender previamente a la etapa a), una etapa a₀) de mantenimiento de la escoria de acería de conversión a la temperatura inicial T_i durante 1 a 48 horas, en particular de 1 a 24 horas, por ejemplo del orden de 5 horas.

Por otro lado, el procedimiento según la invención puede también comprender previamente a la etapa a), o durante una de las etapas a), b) (si está presente) o c), una etapa a₁) de adición de un material a base de sílice a la escoria. El material a base de sílice es típicamente sílice o vidrio recuperado. Generalmente, el material a base de sílice se añade en unas proporciones en masa inferiores o iguales al 10% en peso, por ejemplo del orden del 5% en peso, con respecto al peso de escoria de acería de conversión. El material a base de sílice se añade previamente a la etapa a), o durante una de las etapas a), b) (si está presente) o c), preferentemente previamente a la etapa a), o durante una de las etapas a), b) (si está presente). Se añade preferentemente a una temperatura comprendida entre la temperatura inicial y 1200°C. Cuando la etapa b) está ausente, la etapa a₁) se puede realizar previamente o durante la etapa a) definida anteriormente.

La adición de un material a base de sílice permite ventajosamente aumentar el tamaño de las fases a base de silicato de cal. Es así posible reducir la duración del rendimiento (duración de las etapas a), eventual b), y c)), de la etapa a) y/o evitar la etapa b) de la meseta de temperatura, obteniendo al mismo tiempo unos tamaños de fases a base de silicato de cal similares. Así, este modo de realización es particularmente adecuado para una aplicación industrial, en la que la realización de la etapa b) (meseta de temperatura) es compleja.

Unas proporciones inferiores o iguales al 10% en masa, por ejemplo del 5% en masa, son particularmente adecuadas para aumentar el tamaño de las fases a base de silicato de cal. Más allá del 10% en masa, se puede observar la aparición de una multitud de fases a base de silicato de cal de bajo tamaño medio, que hacen difícil la separación posterior de las fases a base de silicato de cal y de las fases a base de ferrita de cal.

Sin estar sujeto a una teoría particular, dentro de la fase líquida presente a la temperatura inicial comprendida entre 1500y 1600°C, la fase mineral a base de silicato de cal se formaría en primer lugar. La aparición y el crecimiento de los cristales de esta fase mineral dependería en particular de la velocidad de enfriamiento del medio, pero también de la composición química del medio, y en particular de su contenido en sílice. La adición de un material a base de sílice, que conduce al aumento del contenido en sílice del medio, permitiría favorecer la aparición y el crecimiento de los cristales de la fase a base de silicato de cal, y por lo tanto obtener unos cristales de tamaño apropiado más rápidamente. Así, según la composición de la escoria utilizada en el procedimiento (y en particular de su contenido inicial en sílice), el experto en la materia podrá adaptar la proporción en masa de sílice a añadir (en unas proporciones inferiores o iguales al 10% en masa) para obtener unos cristales de tamaño apropiado más rápidamente.

Además de la eventual adición de un material a base de sílice, el procedimiento según la invención no necesita ventajosamente la adición de componentes químicos a la escoria. En particular, el procedimiento está libre de la etapa de adición de agente reductor (por ejemplo carbono), lo que es una ventaja con respecto a la mayoría de los procedimientos de tratamiento de escoria conocidos, por ejemplo el procedimiento ZEWA.

Por supuesto, los modos de realización descritos anteriormente se pueden combinar unos con los otros.

Por ejemplo, el procedimiento según la invención puede comprender las etapas de:

a₀) mantener una escoria de acería de conversión a una temperatura inicial T_i, comprendida entre 1500 y 1600°C durante 1 a 48 horas, y después

a) enfriamiento de la escoria de acería de conversión de la temperatura inicial T_i a una temperatura de meseta T_p comprendida entre 1200 y 1400°C, entendiéndose que:

- la velocidad media de enfriamiento de la temperatura inicial T_i a la temperatura de meseta T_p es inferior a 5°C por minuto, preferentemente del orden de 1°C por minuto, y
- la velocidad máxima de enfriamiento de la temperatura inicial T_i a la temperatura de meseta T_p es inferior a 20°C por minuto, preferentemente inferior a 15°C por minuto, y después

b) eventualmente mantenimiento de la escoria de acería de conversión a la temperatura de meseta T_p durante 1 a 48 horas, y después

c) enfriamiento de la escoria de acería de conversión de la temperatura de meseta T_p a una temperatura final T_f inferior a 1200°C,

a₁) adición de un material a base de sílice a la escoria previamente a la etapa a), o durante una de las etapas a), b) o c),

seguidas de las etapas d) y e).

El procedimiento según la invención puede comprender, en particular, las etapas de:

ES 2 699 808 T3

a₀) mantenimiento de una escoria de acería de conversión a una temperatura inicial T_i comprendida entre 1500 y 1600°C de 4 a 6 horas, por ejemplo del orden de 5 horas, y después

5 a) enfriamiento de la escoria de acería de conversión de una temperatura inicial T_i a una temperatura de meseta T_p del orden de 1300°C, entendiéndose que:

- la velocidad media de enfriamiento de la temperatura inicial T_i a la temperatura de meseta T_p es inferior a 5°C por minuto, preferentemente del orden de 1°C por minuto, y

10 - la velocidad máxima de enfriamiento de la temperatura inicial T_i a la temperatura de meseta T_p es inferior a 20°C por minuto, preferentemente inferior a 15°C por minuto, y después

15 b) eventualmente mantenimiento de la escoria de acería de conversión a la temperatura de meseta T_p durante 1 a 48 horas, y después

c) enfriamiento de la escoria de acería de conversión de la temperatura de meseta T_p a una temperatura final T_f inferior a 1200°C,

20 a₁) adición de un material a base de sílice a la escoria de acería de conversión en proporciones en masa inferiores o iguales al 10% en peso con respecto al peso de la escoria de acería de conversión, previamente a la etapa a), o durante una de las etapas a), b) o c),

seguidas de las etapas d) y e).

25 El procedimiento según la invención puede comprender, en particular, las etapas de:

α) enfriamiento de una escoria de acería de conversión de una temperatura inicial T_i comprendida entre 1500 y 1600°C a una temperatura final T_f inferior a 1200°C, entendiéndose que:

30 - la velocidad media de enfriamiento de la temperatura inicial T_i a 1200°C es inferior o igual a 10°C por minuto, y

- la velocidad máxima de enfriamiento de la temperatura inicial a 1200°C es inferior a 20°C por minuto, preferentemente inferior a 15°C por minuto,

35 a₁) adición de un material a base de sílice a la escoria previamente a la etapa α), o durante la etapa α),

seguidas de las etapas d) y e).

40 * Etapas d) y e): Trituración y separación

45 El procedimiento según la invención comprende una etapa de trituración de la escoria enfriada obtenida al final de las etapas a) a c). Como las fases a base de silicato de cal de la escoria obtenida al final de las etapas a) a c) tienen un tamaño superior a 30 μm, preferentemente superior a 50 μm, la trituración permite disociar las fases minerales de la escoria, y en particular las fases a base de silicato de cal de las fases a base de ferrita de cal.

Esta trituración se puede efectuar mediante cualquier método conocido, en particular por machacado de nivel (por ejemplo con martillos) o por trituración secuencial (por ejemplo trituración con rodillos, mordazas o cono.)

50 La trituración permite la liberación de las fases minerales a base de silicato de cal y de las fases a base de ferrita de cal. El experto en la materia sabe qué método y qué condiciones utilizar para obtener unos minerales (procedentes de las fases minerales de la escoria) que tenga la granulometría deseada.

55 Al final de la etapa d), se obtiene una mezcla de minerales que comprende unos minerales a base de silicato de cal (procedentes de las fases a base de silicato de cal) y unos minerales a base de ferrita de cal (procedente de las fases a base de ferrita de cal). El procedimiento comprende también una etapa e) de separación de las fases a base de silicato de cal y unas fases a base de ferrita de cal. Esta separación puede ser magnética, por lixiviación o por flotación. Una separación magnética es preferida ya que es muy fácil de realizar con un imán que atrae las fases a base de ferrita de cal.

60 Las etapas d) y e) se pueden repetir eventualmente en el procedimiento. Por ejemplo, el procedimiento puede comprender una primera etapa d) de trituración por prensado escalonado (por ejemplo con martillos), seguida de una primera etapa e) de separación magnética, seguida de una segunda etapa d) de trituración secuencial (por ejemplo trituración con rodillos, mordazas, cono) seguida de una segunda etapa e) de separación magnética.

65 Por supuesto, generalmente, el procedimiento comprende, después de la etapa e), una etapa f) de recuperación

de las fases a base de ferrita de cal y/o de las fases a base de silicato de cal.

* Utilización de las fases a base de ferrita de cal y a base de silicato de cal obtenidas mediante el procedimiento

5 Como se ha explicado anteriormente, las fases a base de ferrita de cal se pueden utilizar ventajosamente como materia prima en siderurgia, sin necesitar etapa previa de desfosforización.

Los minerales a base de silicato de cal se pueden aprovechar también, en particular como:

10 1) aglutinante hidráulico de carretera (LHR) o como aditivo para los hormigones

La escoria de acería bruta se define como constituyente posible de los LHR en la norma EN-13282 (2010).

15 Para los hormigones, los rendimientos a alcanzar se enumeran en la norma EN-206 (2004). La escoria actúa entonces en sustitución de los cementos clásicos que tienen un coste y un impacto CO₂ elevados.

2) abonos fosfatados

20 La escoria bruta se considera como un abono NPK 0-3-0, lo que es la clase más baja. Es también elegible como abono biológico según CE 889/2008 sobre los abonos y las mejoras de suelos.

25 Como se ha explicado anteriormente, en el procedimiento según la invención, el fósforo de la escoria migra muy predominantemente en los minerales a base de silicato de cal procedentes del procedimiento según la invención. Los minerales a base de silicato de cal procedentes del procedimiento comprenden por lo tanto una proporción importante de fósforo (en forma de óxido de fósforo P₂O₅), lo que es ventajoso para su utilización como abono fosfatado.

30 3) carbonato ultrafino

Los minerales a base de silicato de cal procedentes del procedimiento se podrían utilizar como carbonatos ultrafinos útiles como complementos microgranulométricos para formulaciones de hormigón. Los rendimientos a alcanzar se definen en la norma EN-2006 (2004).

35 El procedimiento según la invención se ilustra en las figuras adjuntas y en los ejemplos siguientes.

Figuras

40 Las figuras 1 a 19 son unas micrografías de la escoria obtenida después de las etapas a) a c) de enfriamiento en condiciones de ensayos 1 a 11. Las figuras 7 a 10 y 16 a 19 precisan las proporciones en masa de elementos en diferentes fases de la escoria enfriada.

45 La figura 20 representa los tamaños de fases a base de silicato de cal, con una unidad arbitraria en la que el valor 1 corresponde al tamaño medio de las fases a base de silicato de cal del ensayo 1, en función de la temperatura de meseta T_p, a las dos velocidades de enfriamiento ensayadas (1 o 10°C/min) con unas duraciones de la etapa b) (meseta) de 1, 5 o 24 horas.

50 La figura 21 es una micrografía de la escoria enfriada obtenida después de las etapas a) a c) de enfriamiento en las condiciones del ensayo 9 y después de la trituration en un mortero.

Ejemplos

55 En los ejemplos siguientes, se ha utilizado una escoria bruta que proviene de la acería integrada de conversión de Fos sur Mer (ArcelorMittal), como producto de partida. La escoria se ha colocado en un crisol de platino, que después se ha instalado en un horno de campana circular Nabatherm. Todas las muestras se calentaron a una temperatura inicial T_i de 1600°C o de 1500°C (calentamiento a partir de 20°C en 5h20 cuando T_i es 1600°C o en 5h cuando T_i es 1500°C), y después se ha mantenido esta temperatura durante 5 horas (etapa a₀), antes del enfriamiento en las condiciones descritas a continuación en los ejemplos (etapas a), b) y c)). En los ejemplos realizados, la velocidad de enfriamiento estaba impuesta por el horno y era constante en todo momento. La velocidad media corresponde por lo tanto a la velocidad real de enfriamiento en todo momento.

60 Para todos los ensayos, y después de cada enfriamiento, la muestra solidificada se ha extraído del crisol de platino. Una parte se ha recuperado y triturado con mortero con el fin de ser analizada en difracción de rayos X con un aparato X: X-ray Bruker D8 Advance, los trozos más grandes se recubrieron y pulieron para realizar la observación con microscopio óptico y con microscopio electrónico de barrido FEGSEM-Hitachi S 4500 (con también unos análisis químicos por EDS con un aparato OXFORD, ISIS 300, Si (Li) detector). El análisis de las

imágenes obtenidas en micrografía se ha realizado con el programa ImageJ (origen National Institute of Health (USA) - programa de análisis de imagen) para determinar los tamaños de las fases a base de silicato de cal.

5 Para estudiar el impacto de las condiciones del procedimiento sobre el tamaño medio de las fases a base de silicato de cal:

- se han ensayado dos temperaturas iniciales T_i diferentes de 1600°C o de 1500°C,
- se han ensayado tres temperaturas de meseta T_p diferentes:
 - 10 - 1400°C, que corresponde al campo de cristalización de C3S y de C2S,
 - 1300°C que corresponde al campo de formulación de C2S y de descomposición de C3S en C2S y en cal, y
 - 15 - 1200°C que corresponde aproximadamente al final de cristalización de los silicatos de cal,
- se han ensayado tres tiempos de meseta de temperatura de la etapa b): 1 hora, 5 horas y 24 horas, y
- 20 - se han ensayado dos velocidades medias de enfriamiento: 1°C/min y 10°C/min,
- se ha ensayado la adición o no de sílice antes del tratamiento térmico (antes de la etapa a), en proporciones en masa del 5% o del 10% con respecto al peso de escoria.

25 Así, se han realizado los ensayos siguientes:

Tabla 1: Condiciones ensayadas para las etapas a) a c), figuras correspondientes y tamaño medio de las fases a base de silicato de cal obtenidas.

Ensayo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sílice	-	-	-	-	-	-	-	-	5%	5%	10%	5%
T_i (°C)	1600											1500
T_p (°C)	1200		1300				1400		1300			
Duración a T_i	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h
Duración T_i a T_p	6h40	0h40	5h	5h	5h	0h30	3h20	0h20	5h	5h	5h	3h20
Duración a T_p	1h	1h	1h	5h	24h	1h	1h	1h	5h	10h	5h	5h
Duración T_p a 20°C	2h10	2h10	2h10	2h10	2h10	2h10	2h10	2h10	2h10	2h10	2h10	2h10
Velocidad de enfriamiento (°C/min) entre T_i y T_p	1	10	1	1	1	10	1	10	1	1	1	1
Tamaño medio (μm) de las fases a base de C2S	63	30	63	61	86	39	53	34	77	78	81	78
figura	2 8	1	4 7	11	9 12	3	6 10	5	13 16	14 17	15 18	19

30 * Influencia de la velocidad de enfriamiento entre T_i y T_p sobre el tamaño de las fases a base de silicato de cal

35 La comparación respectivamente de las figuras 1 con la 2, 3 con la 4 y 5 con la 6 muestra que los tamaños de las fases a base de silicato de cal (zonas grises oscuras) son más importantes para una velocidad de enfriamiento entre T_i y T_p de 1°C/min que para una velocidad de 10°C/min.

* Influencia de la temperatura de meseta T_p sobre el tamaño de las fases a base de silicato de cal

40 La comparación de las figuras 1, 3 y 5 con las figuras 2, 4 y 6 muestra que, a velocidad de enfriamiento idéntica, los tamaños de las fases a base de silicato de cal son similares para todas las temperaturas de meseta T_p ensayadas (1200, 1300 y 1400°C), con unos tamaños ligeramente superiores a 1300°C.

* Influencia de la velocidad de enfriamiento entre T_i y T_p y de la temperatura de meseta T_p sobre la composición química de la escoria enfriada y sobre aquella de las diferentes fases minerales

45 La tabla 2 da los resultados de los análisis elementales globales (es decir sobre el conjunto de las fases y no por una fase específica) efectuadas sobre cada una de las micrografías representadas en las figuras 1 a 6. Los contenidos son equivalentes con unas variaciones un poco más importantes para las cantidades de sílice, de cal y de óxido de hierro, debido a las extracciones de escoria que son diferentes para cada ensayo.

Tabla 2: Análisis elemental global sobre las micrografías de las figuras 1 a 6 (en % en masa)

Elementos	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Ensayo	7,8	1,3	7,5	1,2	43	3,4	35,7	0
2	7,5	1,3	9,1	1,3	47,4	3,6	29,2	0,6
1	8	2	7,7	1,1	44,3	3,3	33,6	0
6	9,1	1,5	7,9	1,2	41,9	3,6	34,8	0
3	8,5	2,3	11,2	1,7	41,3	2,8	32,2	0
8	8,7	2,2	9,9	2,2	40,1	2,9	33,4	0,6
7	7,8	1,3	7,5	1,2	43	3,4	35,7	0
Media	8,3	1,8	8,9	1,4	43	3,3	33,1	0,2

5 La figura 7 muestra una micrografía de la muestra obtenida durante el ensayo 3, con un mayor aumento. Unos análisis EDS se han efectuado sobre cada fase con el fin de determinar su composición.

Las zonas más oscuras corresponden en mayoría a óxido de magnesio, con un poco de óxido de hierro. Se trata de fases de tipo periclusa.

10 Las zonas grises corresponden a unas fases a base de silicatos de cal. Se trata de fases C2S. El fósforo está presente en esta fase (en forma de óxido de fósforo).

15 Finalmente, las zonas blancas corresponden a unas fases a base de ferrita de cal, que comprenden además de la ferrita de cal un poco de sílice, de alúmina, de óxido de manganeso y trazas de óxido de magnesio y de titanio.

20 Para las muestras de los otros ensayos, las zonas observadas son similares y tienen una composición equivalente, como se ilustra en las figuras 8, 9 y 10. De manera más general, según los análisis EDS efectuados sobre las diferentes muestras, no se ha observado ninguna diferencia de composición química global o puntual (es decir sobre una zona que corresponde a una fase mineral específica).

25 Los difractogramas con rayos X de las muestras muestran que las principales fases en las muestras son la srebrodolskita, la magnetita, la wollastonita, la periclusa, la enstatita así como una fase de óxido de manganeso que contiene un poco de óxido de hierro.

* Influencia de la dureza de la etapa b) (meseta) sobre el tamaño de las fases a base de silicato de cal

30 La comparación de las figuras 11 y 12 muestra que, para un tiempo de meseta de recristalización de 24 horas, las fases a base de silicato de cal tienen un tamaño más grande que para un tiempo de meseta de recristalización de 5 horas. Por el contrario, los tamaños de estas fases son similares para una meseta de 1 o 5 horas (comparación de las figuras 4 y 11).

35 La figura 20 proporciona los tamaños de las fases de silicato de cal, con una unidad arbitraria en la que el valor 1 corresponde al tamaño medio de las fases a base de silicato de cal del ensayo 1, en función de la temperatura de meseta T_p, en las dos velocidades de enfriamiento ensayadas (1 o 10°C/min) con unas duraciones de la etapa b) (meseta) de 1, 5 o 24 horas.

* Influencia de la adición de sílice sobre el tamaño de las fases a base de silicato de cal y sobre la composición química de las diferentes fases minerales

40 La comparación de las figuras 13 y 14 con la figura 12 muestra que la adición del 5% en masa de sílice, para unas etapas b) (meseta) de 5h y 10h, permite obtener unos tamaños de fases a base de silicato de cal comparables a aquellos obtenidos sin adición de sílice, para una etapa b) de 24h. La figura 15 muestra que, para la adición de 10% en masa de sílice, existe la formación de una estructura eutecoide.

45 Las fases grises observadas son siempre a base de silicato de cal (de tipo C2S) sobre todas las muestras, como lo muestra la figura 16, con las ferritas de cal en gris claro y la periclusa en gris oscuro. Los análisis de las otras muestras con adición de sílice se representan en las figuras 17 y 18.

50 Los difractogramas con rayos X de las muestras preparados mediante un procedimiento que comprende la adición de sílice muestran que las principales fases presentes en las muestras son la magnetita, la srebrodolskita, la periclusa, la enstatita así como una fase que contiene mayoritariamente óxido de manganeso con trazas de magnesio.

* Influencia de la temperatura inicial T_i sobre el tamaño de las fases a base de silicato de cal y sobre la composición química de las diferentes fases minerales

5 La comparación de las figuras 19 y 17 muestra que los tamaños de fases a base de silicato de cal y las composiciones de las diferentes fases son comparables para unas temperaturas iniciales T_i de respectivamente 1500°C y 1600°C.

10 La escoria enfriada según el ensayo 9 se ha triturado en mortero (trituration manual sin control de la granulometría). La figura 21 muestra que numerosos granos a base de silicato de cal o a base de ferrita de cal están perfectamente separados. Esto muestra que, con una trituration que permite obtener una granulometría más homogénea y más fina, las fases a base de silicato de cal y a base de ferrita de cal se pueden separar muy fácilmente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de escoria de acería de conversión que comprende las etapas de:
- 5 a) enfriamiento de una escoria de acería de conversión de una temperatura inicial T_i comprendida entre 1500 y 1600°C a una temperatura de meseta T_p comprendida entre 1200 y 1400°C, entendiéndose que:
- 10 - la velocidad media de enfriamiento de la temperatura inicial T_i a la temperatura de meseta T_p es inferior a 10°C por minuto, y
- la velocidad máxima de enfriamiento de la temperatura inicial T_i a la temperatura de meseta T_p es inferior a 20°C por minuto, y después
- 15 c) enfriamiento de la escoria de acería de conversión de la temperatura de meseta T_p a una temperatura final T_f inferior a 1200°C,
- por lo cual se forman unas fases a base de silicato de cal de tamaño medio superior a 30 μm y unas fases a base de ferrita de cal,
- 20 d) trituración de la escoria de acería de conversión obtenida después del enfriamiento,
- e) separación de las fases a base de silicato de cal y de las fases a base de ferrita de cal.
- 25 2. Procedimiento de tratamiento de escoria de acería de conversión según la reivindicación 1, en el que, en la etapa a), la velocidad media de enfriamiento de la temperatura inicial T_i a la temperatura de meseta T_p es inferior a 5°C por minuto.
3. Procedimiento de tratamiento de escoria de acería de conversión según la reivindicación 2, en el que la velocidad media de enfriamiento de la temperatura inicial T_i a la temperatura de meseta T_p es del orden de 1°C por minuto.
- 30 4. Procedimiento de tratamiento de escoria de acería de conversión según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende previamente a la etapa a), una etapa a₀) de mantenimiento de la escoria de acería de conversión a la temperatura inicial T_i durante 1 a 48 horas.
- 35 5. Procedimiento de tratamiento de escoria de acería de conversión según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende entre las etapas a) y c) una etapa b) de mantenimiento de la escoria de acería de conversión a la temperatura de meseta T_p durante 1 a 48 horas.
- 40 6. Procedimiento de tratamiento de escoria de acería de conversión según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende previamente a la etapa a) o durante una de las etapas a), b) si está presente, o c), una etapa de adición de un material a base de sílice a la escoria de acería de conversión.
- 45 7. Procedimiento de tratamiento de escoria de acería de conversión según la reivindicación 6, en el que el material a base de sílice se añade en unas proporciones en masa inferiores o iguales al 10% en peso con respecto al peso de escoria de acería de conversión.
- 50 8. Procedimiento de tratamiento de escoria de acería de conversión según la reivindicación 7, en el que el material a base de sílice se añade en unas proporciones en masa del orden del 5% en peso con respecto al peso de escoria de acería de conversión.
9. Procedimiento de tratamiento de escoria de acería de conversión según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la etapa e) es una separación magnética, por lixiviación o por flotación.

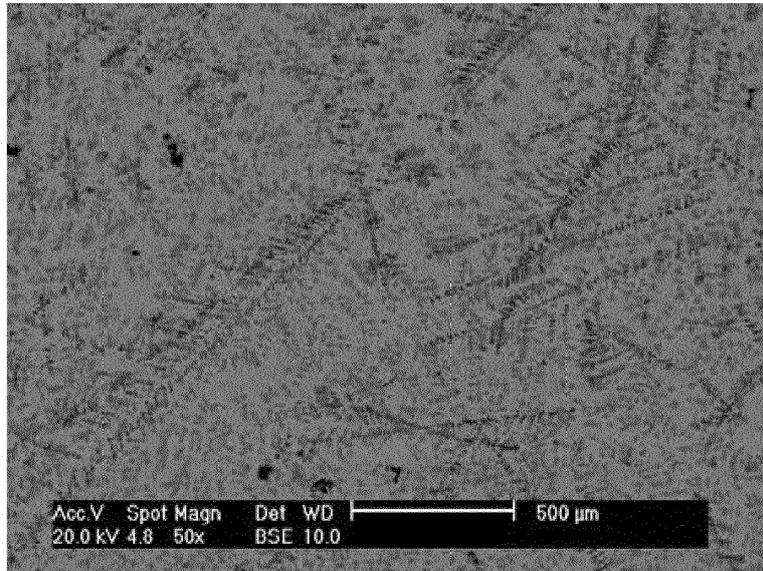


FIG.1

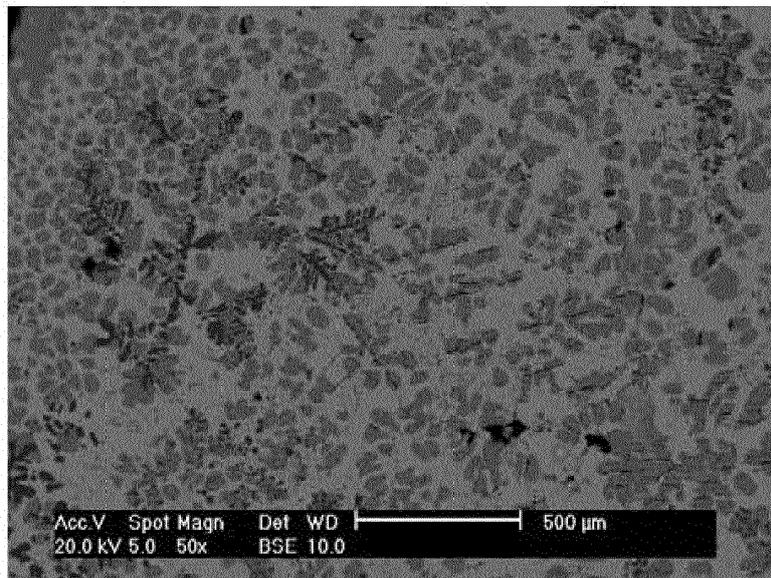


FIG.2

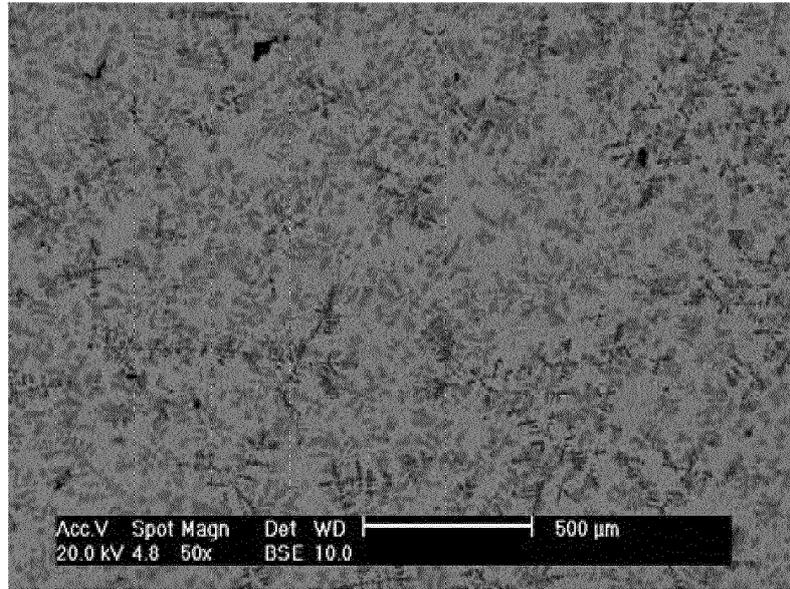


FIG.3

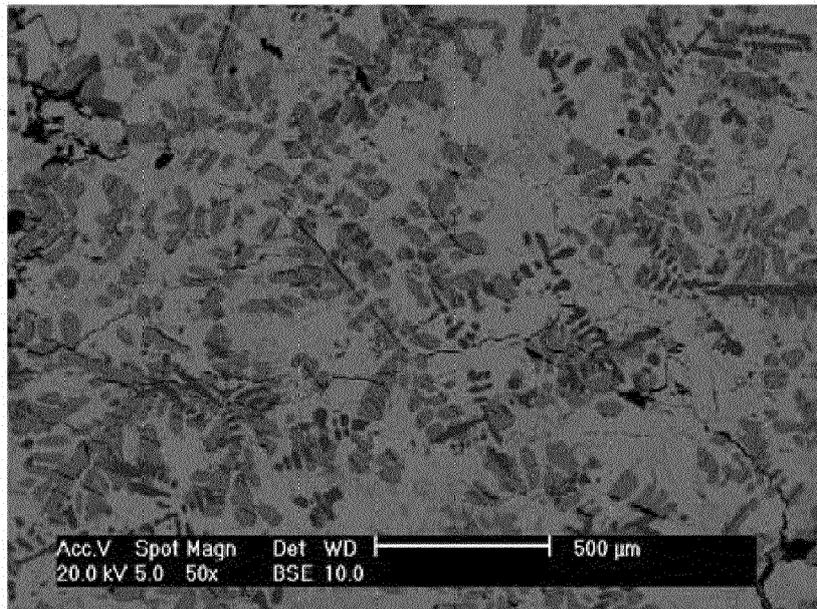


FIG.4

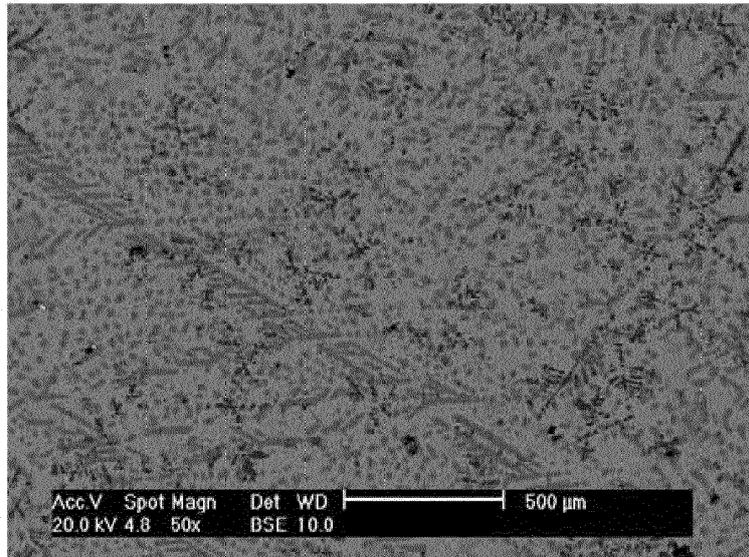


FIG.5

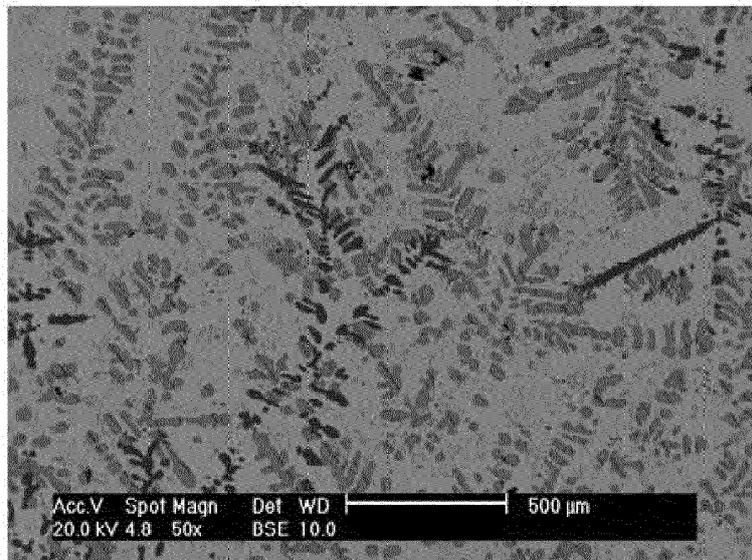


FIG.6

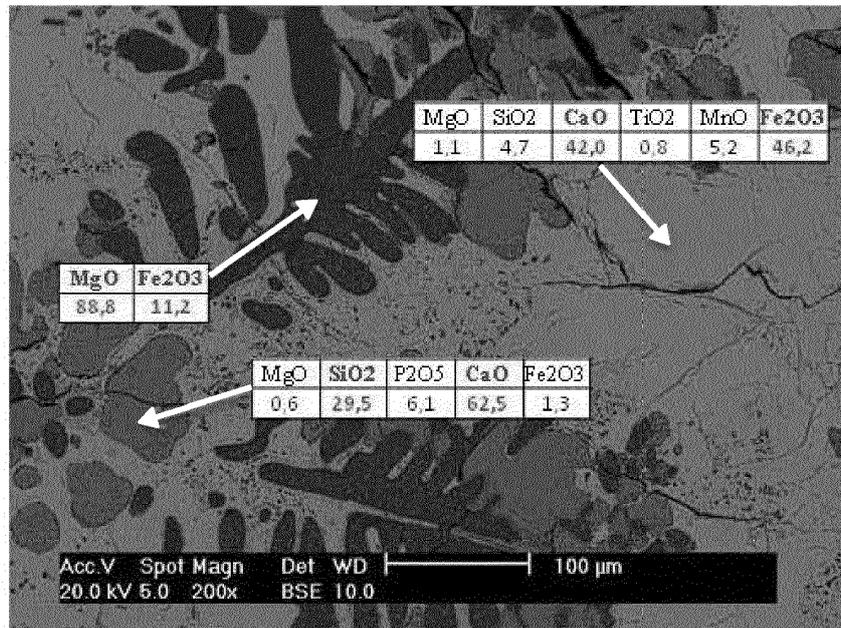


FIG.7

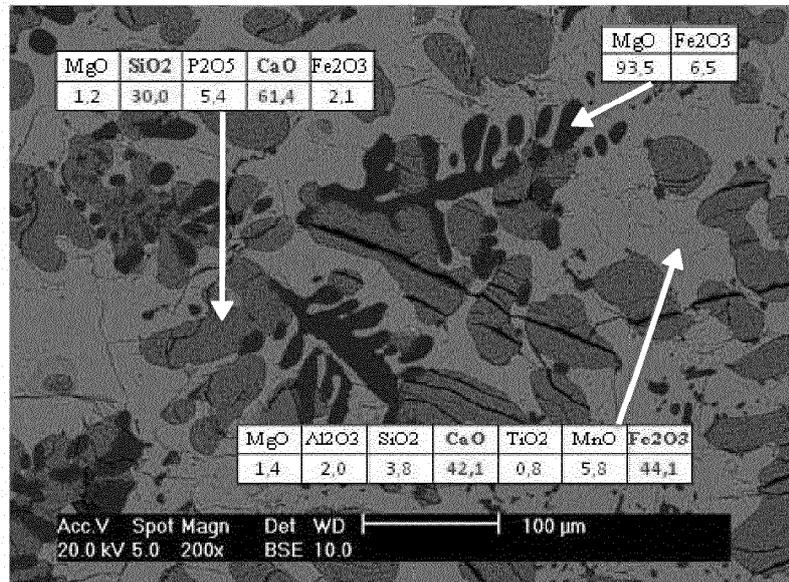


FIG.8

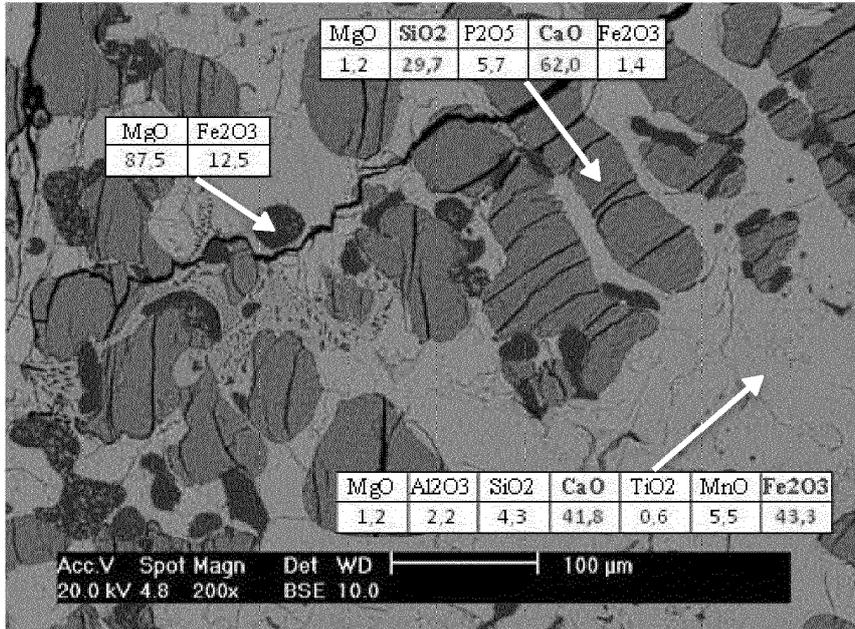


FIG.9

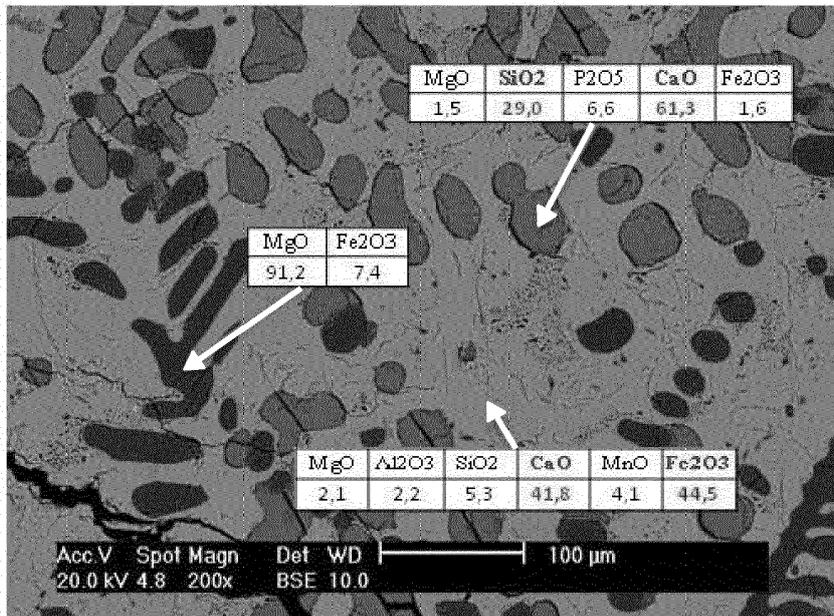


FIG.10

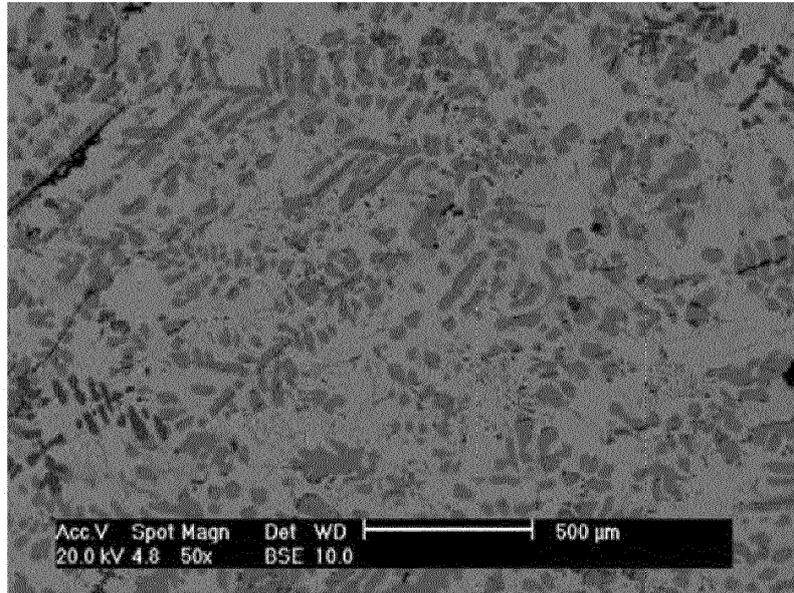


FIG.11

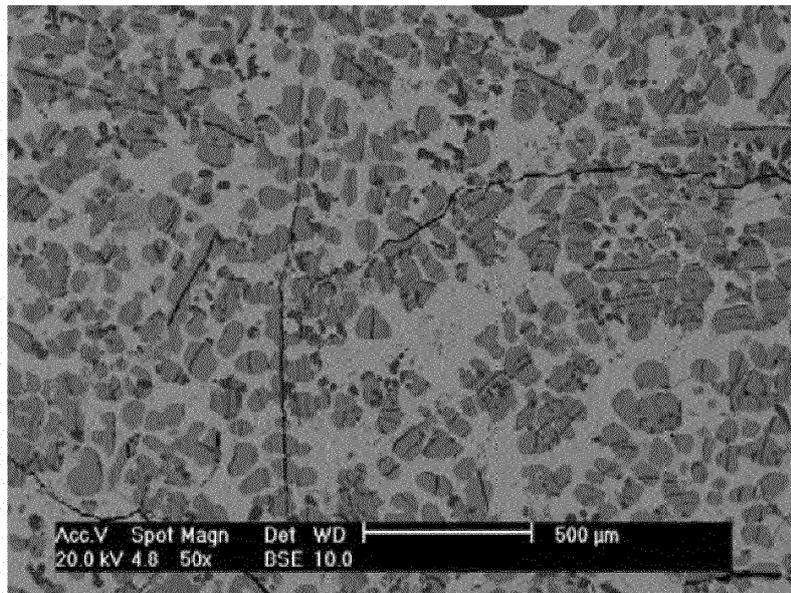


FIG.12

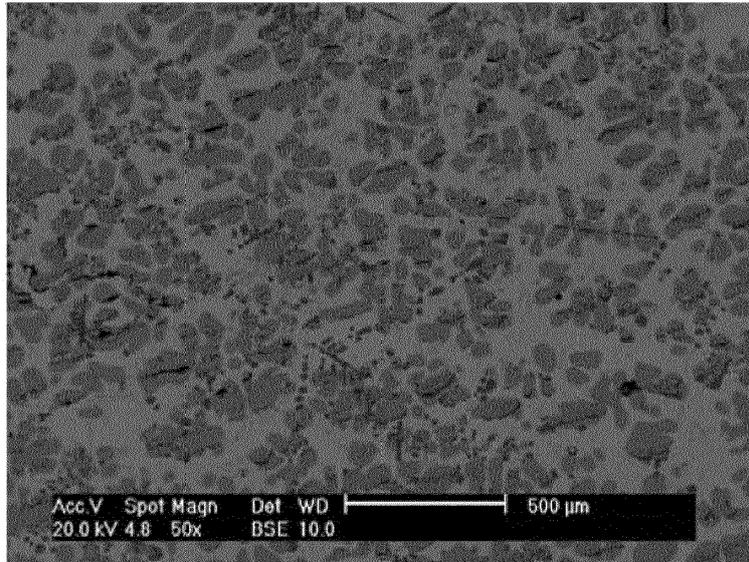


FIG.13

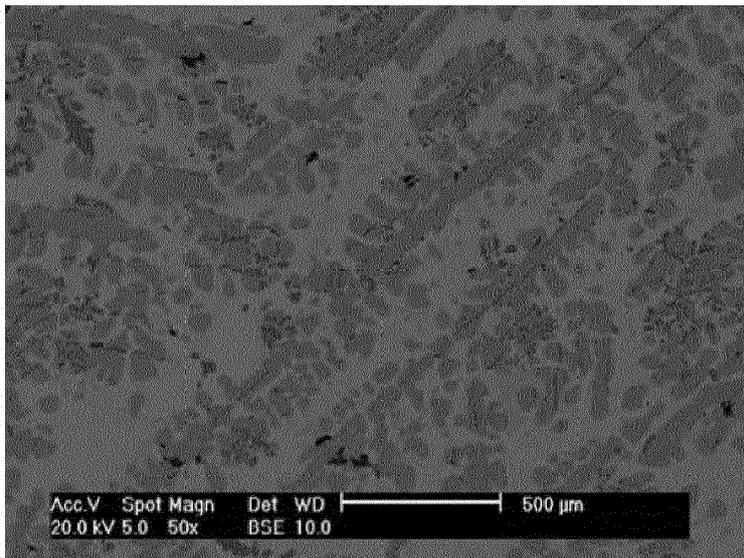


FIG.14

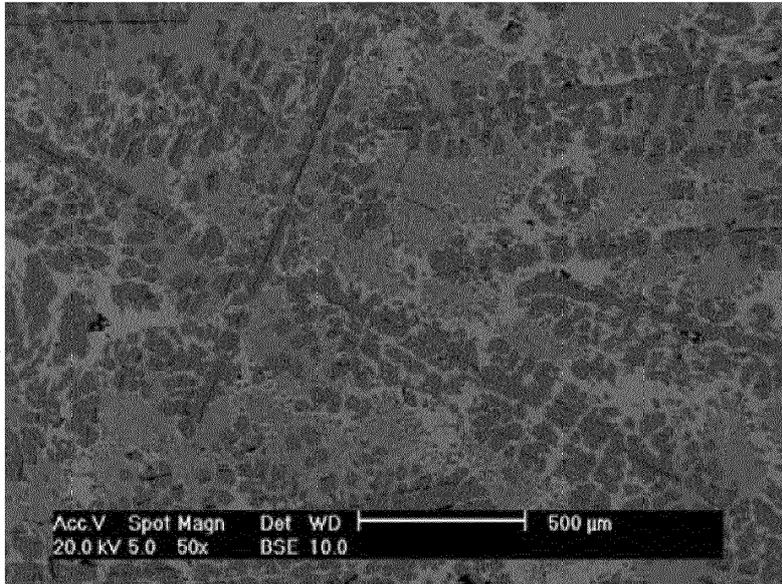


FIG.15

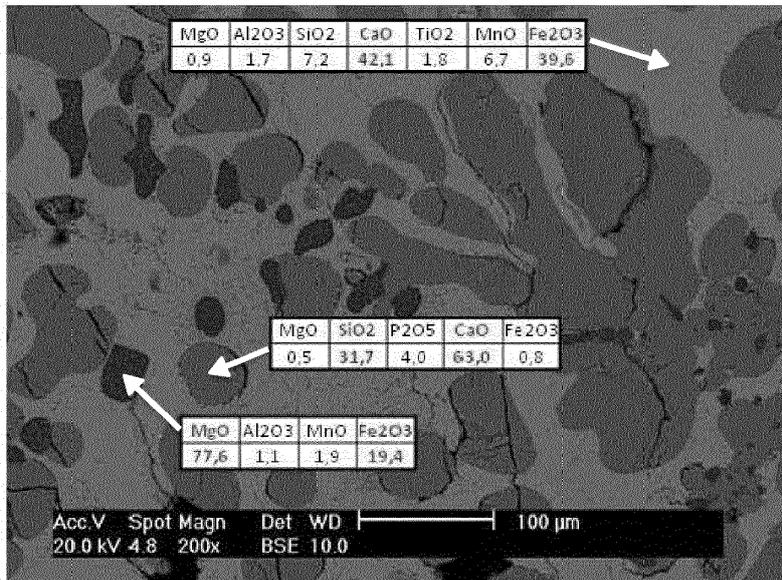


FIG.16

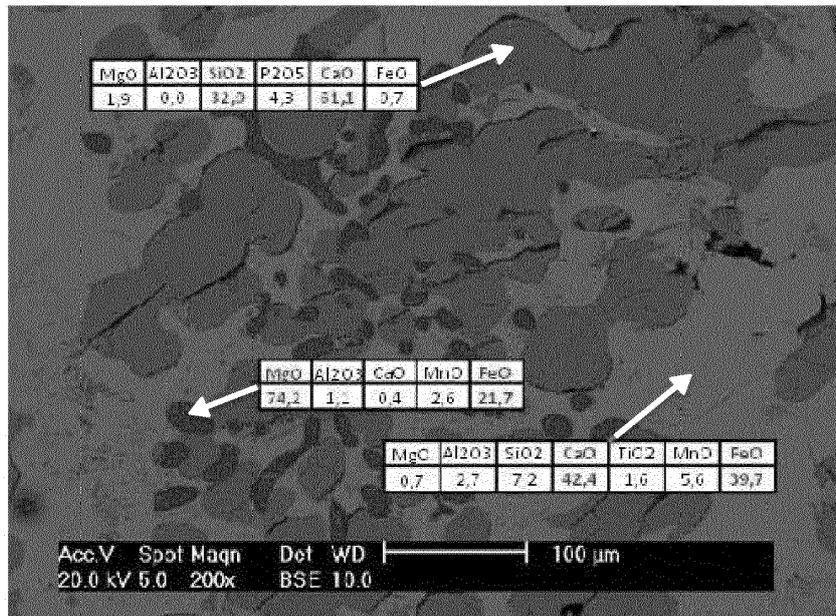


FIG.17

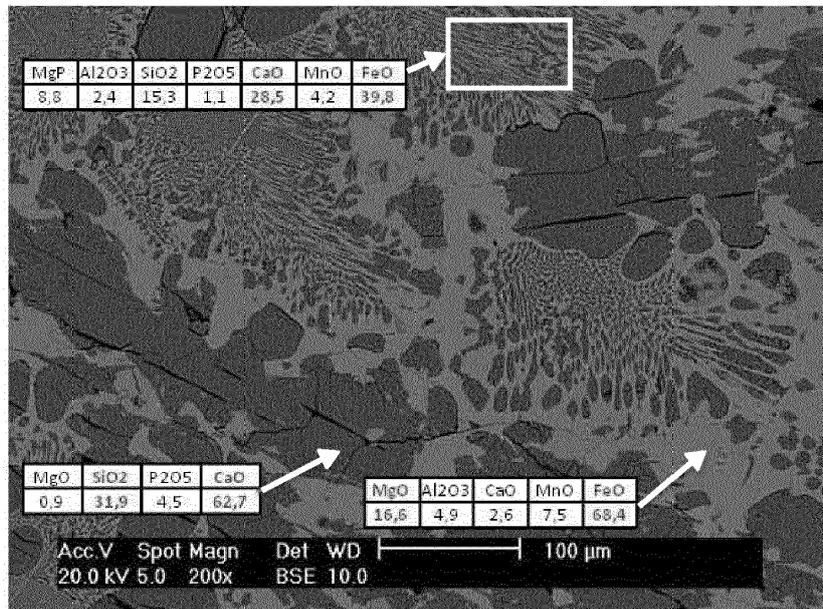


FIG.18

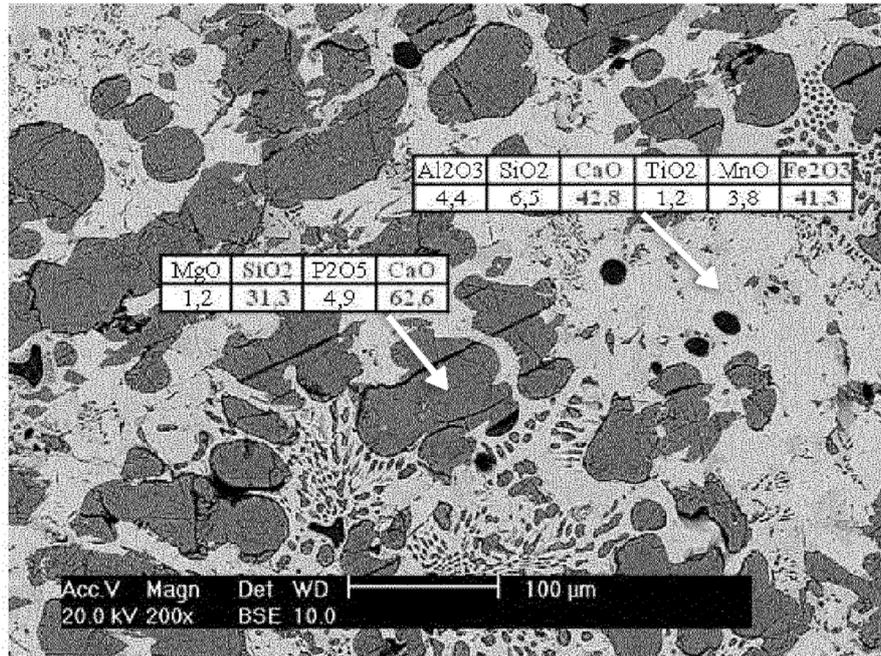


FIG.19

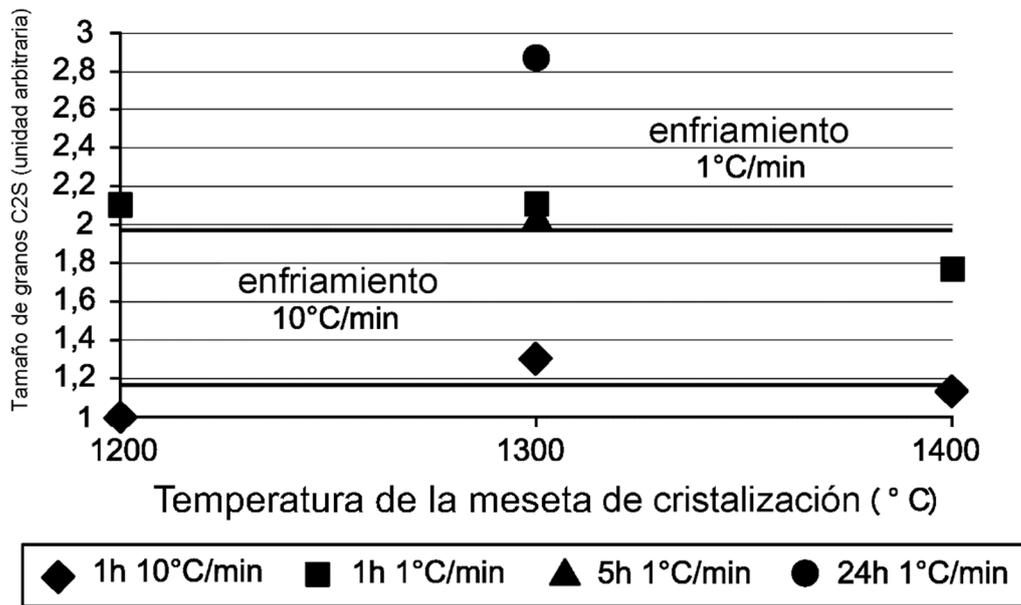


FIG.20

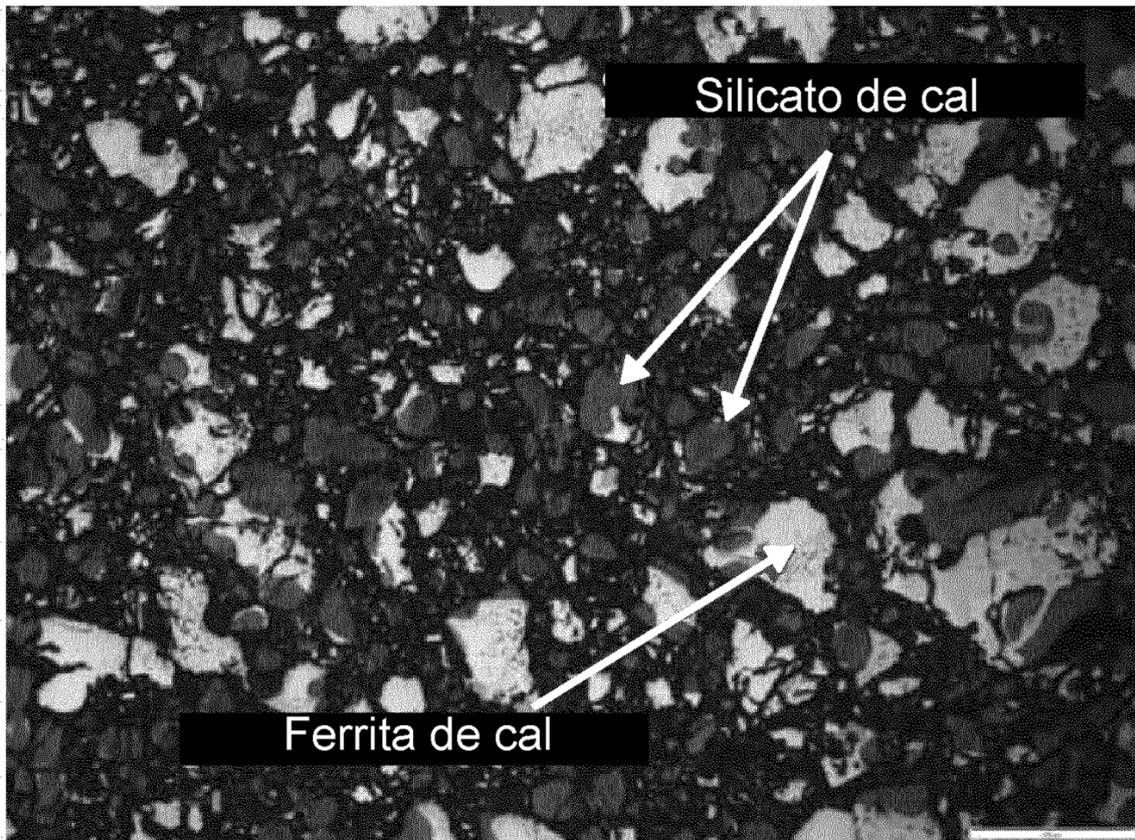


FIG.21