

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 286**

51 Int. Cl.:

C04B 18/04 (2006.01)

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 22/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2011 PCT/EP2011/062218**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2012 WO12007591**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2011 E 11732483 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 2593411**

54 Título: **Método para reciclar agua residual de un proceso de tratamiento de escoria de acero inoxidable**

30 Prioridad:

16.07.2010 EP 10169932

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

21.11.2019

73 Titular/es:

**ORBIX SOLUTIONS (100.0%)
Rue du Dria 46
6240 Farciennes, BE**

72 Inventor/es:

**VAN MECHELEN, DIRK;
LECOMTE, ISABELLE y
NGUYEN, EVELYNE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 732 286 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

Método para reciclar agua residual de un proceso de tratamiento de escoria de acero inoxidable

La presente invención se refiere a un método que recicla agua residual de un proceso de tratamiento de escoria de acero inoxidable en el que la escoria de acero inoxidable se pone en contacto con el agua para neutralizar la cal libre contenida en ella o para hacer que las partículas de escoria de acero inoxidable floten en esta agua en un aparato de jigging húmedo en el que las partículas de acero inoxidable se separan en función de su densidad, produciendo así dicha agua residual que tiene un pH superior a 7 y que contiene metales pesados, incluyendo al menos 0,2 mg/l de cromo.

El acero inoxidable está hecho de hierro y contiene cromo adicional y, dependiendo del tipo de acero inoxidable, también níquel y/o molibdeno. Durante la producción de acero inoxidable, se genera una escoria que comprende principalmente silicatos de calcio y, además, también metales pesados como cromo, níquel y molibdeno. La escoria comprende además partículas de acero inoxidable en diferentes tamaños y una pequeña cantidad de cal libre.

Después de separarse del acero inoxidable fundido, la escoria líquida de acero inoxidable se vierte en grandes pozos donde se permite enfriar, parcialmente rociando agua sobre la escoria de acero caliente. Con el fin de recuperar las valiosas partículas de acero inoxidable que están contenidas en la escoria, la escoria solidificada se machaca o incluso se tritura en partículas más pequeñas de las que se pueden eliminar las partículas de acero inoxidable. Esto se puede hacer a mano, mediante técnicas de separación magnética, etc. Como se describe en la patente EP 1 312 415 también se puede usar un proceso de jigging húmedo para separar partículas de escoria trituradas que tienen un contenido de acero inoxidable relativamente alto de aquellas partículas que contienen menos partículas de acero inoxidable. Este proceso de separación se lleva a cabo en un baño de agua y se basa en una diferencia en la densidad de las partículas de escoria.

Dependiendo de su tamaño, las partículas de escoria de acero inoxidable se pueden reutilizar como agregado grueso o fino en la producción de hormigón o asfalto (hormigón bituminoso). Después de una molienda fina, las partículas más finas también se pueden usar como relleno en asfalto (= hormigón bituminoso) o en hormigón. Un problema con agregados de escoria es que aún contienen inclusiones de cal libre que pueden comenzar a hincharse y, por lo tanto, causar grietas en el asfalto o hormigón. Como se describe en la patente EP 1 146 022, este problema se puede resolver poniendo las partículas de escoria de acero inoxidable trituradas en contacto con agua para neutralizar la cal libre presente en el mismo. Esto se puede hacer sumergiendo las partículas de escoria de acero inoxidable en el agua, pero se hace preferiblemente rociando agua sobre la escoria de acero inoxidable. El agua de neutralización se recoge y se reutiliza. En vista de la gran área requerida para este proceso de neutralización de cal libre, los agregados de escoria de acero inoxidable se tratan al aire libre. Como resultado de ello, en períodos de lluvia, se recoge más agua que necesita ser almacenada o incluso descargada. Un problema a este respecto es que por el contacto repetido con la escoria de acero inoxidable, el pH de este agua de proceso ha aumentado a un valor de pH de 11 o incluso más alto (generalmente más alto que 12), por lo que se requiere un tratamiento con ácido para cumplir los requisitos de descarga. Además, el agua de proceso contiene metales pesados, en particular cromo y generalmente también molibdeno, cuyo contenido puede exceder los requisitos de descarga.

En la patente EP 0 837 043, que es la solicitud anterior de la patente EP 1 146 022, se ha realizado una prueba para determinar si un extracto acuoso de escorias de acero inoxidable puede tener un efecto en el tiempo de fraguado del cemento. En esta prueba, se mezclaron 500 gramos de dos tipos de cemento diferentes con 133,5 y 132,0 gramos respectivamente de extracto acuoso para lograr una pasta de cemento de una consistencia normalizada. La proporción agua/cemento fue, por lo tanto, aproximadamente 0,26. La prueba indicó que el extracto acuoso de escoria de acero inoxidable podría tener algún efecto sobre el tiempo de fraguado del cemento y que las escorias de acero inoxidable machacadas utilizadas en la patente EP 0 837 043 como agregado grueso o fino para producir mortero o hormigón puede así acelerar la unión del mortero u hormigón. Al igual que la patente EP 1 146 022, EP 0 837 043 también describe poner las escorias de acero inoxidable en contacto con agua para neutralizar la cal libre contenida en el mismo para evitar que se hinche el agregado de escoria de acero en el mortero u hormigón. Sin embargo, no describe ni sugiere ninguna solución del problema del agua residual generada por este proceso de neutralización.

La patente JP2005095749 resuelve el problema de reciclar el agua residual que resulta del procesamiento de escoria fundida, esta agua de tratamiento resulta del templado de escoria fundida por agua circulante; la concentración de metales pesados aumenta con el tiempo en esta agua circulada. En esta patente, este agua residual que contiene metales pesados y sales se introduce en la cámara de combustión secundaria del horno de fundición de acero, donde los componentes acuosos se evaporan y los metales pesados y sales precipitan en el gas de combustión. Estos metales pesados precipitados y sales precipitados junto con las cenizas volantes, se recolectan a la salida del escape y luego se fijan/inmovilizan mediante solidificación del polvo extraído hasta una adición de agua a la mezcla de este extracto en polvo con cemento. Esta patente no se refiere específicamente al tratamiento de escoria que resulta explícitamente de la fusión del acero inoxidable.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo método que permita reciclar el exceso de agua de proceso de los procesos de tratamiento de escoria descritos anteriormente sin causar problemas ambientales.

Con este fin, el método según la presente invención se define en la reivindicación 1 y se caracteriza por que el agua residual se utiliza en la fabricación de mortero y/o hormigón, que el mortero y/o hormigón se fabrican mezclando al menos un agente aglutinante hidráulico, al menos un agregado y agua.

5 De esta manera, el método según la invención no solo resuelve el problema del exceso de agua de proceso contaminada, sino que también contribuye a resolver el problema del agotamiento de los recursos naturales de agua potable, ya que el agua residual ahora se usa como agua de producción para fabricar mortero y/o hormigón. De hecho, mortero y hormigón se fabrican en la práctica utilizando agua potable como agua de producción.

10 Según la presente invención, se ha encontrado que, a pesar de la presencia de una cantidad relativamente grande de metales pesados en el agua residual, estos se disuelven y, por lo tanto, metales pesados fácilmente disponibles se unen en las fases de cemento recién formadas durante el endurecimiento del mortero u hormigón para evitar que se filtren, al menos en gran medida, por lixiviación. Las pruebas han demostrado más particularmente que los requerimientos de lixiviación para los usos de unión no se superan cuando el agua residual de los procesos de tratamiento de escoria de acero inoxidable se utiliza como agua de producción para la fabricación de mortero u hormigón. Además, aunque la patente EEUU 6 682 655 enseña que el agua residual alcalina, más particularmente el agua de lavado alcalina tóxica de pH elevado, de las hormigoneras, pueden causar mal control del asentamiento, resistencia reducida y características de acabado impredecibles, también se ha encontrado que el agua residual alcalina de alto pH que resulta de procesos de tratamiento de escoria de acero inoxidable, no tiene un efecto negativo en la calidad del hormigón hecho con dicha agua residual, más particularmente sobre la resistencia final y sobre la trabajabilidad del hormigón (asentamiento lo suficientemente alto en el ensayo de asentamiento y flujo en la prueba de la tabla de flujo). Además, durante las fases iniciales de fraguado del mortero u hormigón, se ha observado cierta aceleración del fraguado sin tener un efecto perjudicial en las propiedades finales del mortero u hormigón como las observadas para algunos aceleradores conocidos.

20 En una realización preferida del método según la invención, el agua residual usada para fabricar dicho mortero y/o hormigón tiene un pH mayor que 9 y en particular mayor que 11. El agua residual generalmente tiene un pH mayor que 12, en particular mayor que 12,5 y, a menudo incluso mayor que 13.

25 Como se explicó anteriormente, el agua residual alcalina que se utiliza como agua de producción para la fabricación de morteros u hormigones no tiene efecto negativo en la calidad y la trabajabilidad del mortero u hormigón de modo que, aunque es posible neutralizarlo de antemano hasta cierto punto, no es necesario neutralizar el agua residual antes de agregarla a la composición de mortero u hormigón. Para ahorrar mucho en ácidos, el agua residual es, por lo tanto, preferiblemente no neutralizada o solo en una medida limitada.

30 En una realización preferida adicional del método según la invención, el agente aglutinante hidráulico utilizado para producir el mortero y/o el hormigón contiene silicatos di y tricálcicos (belita y alita), como el cemento Portland normal.

35 En una reacción con agua, estos agentes aglutinantes hidráulicos producen hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y un hidrato, más particularmente C-S-H ($= 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), que crece como una masa de agujas entrelazadas que proporcionan la resistencia del sistema de cemento hidratado. Esta reacción hidráulica no se ve afectada por el alto pH de las aguas residuales alcalinas ni por las sales de metales pesados o las bases que contienen. Además, los metales pesados que se disuelven en el agua residual y, por lo tanto, fácilmente disponibles para lixiviación parecen estar ligados en gran medida a estas fases de cemento recién formadas.

40 En una realización ventajosa del método según la invención, el mortero y/o hormigón se fabrican con una cantidad de agua que comprende más de 30% en peso, preferiblemente más de 35% en peso de la cantidad de cemento utilizado para producir el mortero y/o hormigón. Además, el agua utilizada para fabricar el mortero y/o el hormigón comprende preferiblemente al menos 50%, más preferiblemente al menos 75% y lo más preferiblemente al menos 90% de dicha agua residual.

De esta manera, se pueden incorporar cantidades bastante grandes de aguas residuales en el mortero u hormigón.

45 Otras particularidades y ventajas de la invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción de algunas realizaciones particulares del método según la presente invención.

50 La presente invención se refiere en general a un nuevo método de reciclaje de agua residual generada durante el procesamiento de escoria de acero inoxidable. El acero inoxidable contiene principalmente hierro y además al menos, cromo y, opcionalmente, otros metales pesados como níquel y molibdeno. Durante la producción de acero inoxidable, se agregan óxidos/carbonatos de calcio y magnesio (por ejemplo, cal quemada, calcita, dolomita y magnesita) al horno (en particular un horno de arco eléctrico) para producir una escoria líquida en la parte superior de la escoria fundida. Esta escoria actúa como un destino de impurezas oxidadas. Después del proceso de fabricación del acero, la escoria se vierte en fosas y se deja enfriar. Para acelerar el proceso de enfriamiento, se rocía agua sobre la escoria caliente. Durante el proceso de enfriamiento, se forman diferentes fases amorfas y cristalinas, que incluye silicatos de calcio.

55 Las piezas solidificadas de escoria de acero inoxidable se machacan para producir agregados finos o gruesos que se pueden usar en particular para producir hormigón o asfalto (= hormigón bituminoso) (ver EP 0 837 043 que se incorpora

en la presente memoria como referencia). Como se describe en la patente EP 2 160 367, las partículas de escoria de acero inoxidable machacadas también se pueden triturar o moler más a un tamaño de partícula muy pequeño, en particular a un tamaño de partícula más pequeño de 63 µm para que las partículas de escoria de acero inoxidable trituradas se puedan usar como un relleno en hormigón (en particular hormigón autocompactante) o en asfalto. El machacado/triturado de la escoria de acero inoxidable permite recuperar la mayor cantidad posible del valioso acero inoxidable contenido en la escoria de acero inoxidable. Esto se puede hacer a mano, por técnicas de separación magnética o técnicas de separación por densidad. Una técnica de separación por densidad preferida es la técnica de jigging húmedo que se describe en la patente EP 1 312 415. Esta solicitud de patente europea también se incorpora aquí como referencia. En esta técnica de jigging húmedo, las partículas de escoria de acero inoxidable se hacen flotar en el agua para que se puedan separar en función de su densidad.

La escoria de acero inoxidable fresca siempre contiene algo de cal libre (es decir, CaO). Esta cal libre puede estar presente en forma de inclusiones pequeñas o más grandes en las partículas de escoria de acero inoxidable. Cuando se usa como agregado para hormigón o asfalto, es importante que esta cal libre sea neutralice ya que cuando las inclusiones de la cal libre entran en contacto con agua, pueden comenzar a hincharse y causar grietas en el hormigón o asfalto. Para resolver este problema, las partículas de escoria de acero inoxidable machacadas/trituradas se ponen en contacto con agua para neutralizar la cal libre que contiene. Como se describe en la patente EP 1 146 022, que se incorpora a la presente memoria como referencia, esto se puede hacer sumergiendo las partículas de escoria de acero inoxidable en un baño de agua o el agua se puede pulverizar sobre las partículas de escoria de acero inoxidable.

Al ponerse en contacto con las partículas de escoria de acero inoxidable, aumenta el pH del agua de neutralización y también su contenido de metales pesados. El agua de neutralización se recolecta en uno o más reservorios y se reutiliza hasta el final del proceso de neutralización. Aunque parte de este agua también se evapora, hay un exceso de agua durante los períodos de lluvia. En consecuencia, parte del agua de neutralización debe ser descargada. Además, el agua utilizada en la instalación de jigging húmedo debe refrescarse de vez en cuando y, por lo tanto, también debe descargarse.

Según la presente invención se ha comprobado que este proceso o agua residual se puede usar como agua de producción para la fabricación de mortero y/o hormigón sin tener efectos negativos en la calidad y trabajabilidad del mortero u hormigón y también sin causar problemas de lixiviación. El agua potable que normalmente se utiliza como agua de producción para mortero u hormigón se puede, por tanto, sustituir este agua de producción.

El mortero y el concreto se fabrican por medio de un agente aglutinante hidráulico que contiene preferiblemente silicatos di y tricálcicos (es decir, belita y alita). El agente aglutinante comprende, en particular, clinker Portland finamente molido. El agente aglutinante hidráulico está contenido en cemento que puede ser cemento Portland normal, que consiste principalmente en clinker Portland, o que puede ser un cemento compuesto en el que una parte del clinker Portland se reemplaza por otros materiales hidráulicos o puzolánicos. Estos cementos compuestos son mezclas de cemento Portland como cemento de ceniza volante Portland (CEM II) que contiene hasta 30% de ceniza volante (y un poco de yeso) y cemento de alto horno Portland (CEM III) que contiene hasta 70% de escoria de alto horno granulada molida. Todos estos cementos comprenden así al menos 10% en peso, preferiblemente al menos 20% en peso y más preferiblemente al menos 30% en peso de clinker Portland.

El mortero u hormigón se fabrican con al menos 65 kg, preferiblemente con al menos 100 kg y más preferiblemente con al menos 150 kg de cemento por metro cúbico. La cantidad de cemento utilizada para producir el mortero o el hormigón es generalmente menor que 500 kg por metro cúbico y preferiblemente menor que 450 kg y más preferiblemente menor que 400 kg por metro cúbico de mortero u hormigón. Además, se hace uso de al menos un agregado fino (arena) y, para fabricar hormigón, también de al menos un agregado más grueso (grava o materiales machacados, en particular piedra caliza machacada). Los agregados finos y más gruesos pueden comprender materiales naturales pero también material de escoria, en particular escoria de acero inoxidable, o una combinación de los mismos (ver EP 0 837 043 que se incorpora a la presente memoria por referencia). Incluso un agregado fino tiene una distribución de tamaño de partícula mucho más gruesa que el agente aglutinante hidráulico. En general, al menos el 50% en volumen del agregado (o mezcla de agregados) utilizado para producir mortero u hormigón tiene un tamaño de partícula mayor que 0,5 mm o incluso mayor que 1,0 mm. Para la preparación del mortero u hormigón, se pueden usar otros aditivos como plastificantes o superplastificantes, aceleradores, retardadores, etc. También se pueden usar rellenos, es decir, materiales en polvo que tienen un tamaño de partícula inferior a 63 µm. Estos rellenos pueden estar hechos de materiales naturales, como piedra caliza, o de otros materiales, como escoria de acero inoxidable.

Según la presente invención, el agua de producción utilizada para preparar el mortero u hormigón comprende agua residual del proceso de tratamiento de escoria de acero inoxidable descrito anteriormente. El agua de producción comprende preferiblemente al menos 50%, más preferiblemente al menos 75% y lo más preferiblemente al menos 90% de esta agua residual. Debido a que se ha puesto en contacto con la escoria de acero inoxidable, el agua residual tiene un pH mayor o igual a 11, y en particular un pH de al menos 12 o más particularmente de al menos 12,5 o incluso de al menos 13,0. Puede neutralizarse en cierta medida antes de agregarlo a la composición de mortero u hormigón, pero en ese caso el pH de las aguas residuales alcalinas se mantiene preferiblemente por encima de 7, más preferiblemente por encima de 9 y más preferiblemente por encima de 11 para limitar la cantidad de ácido requerida

para esta neutralización. El agua residual alcalina además contiene metales pesados que incluyen al menos cromo. El contenido de cromo de las aguas residuales (expresado como mg Cr/l) es normalmente mayor o igual a 0,2 mg/l, en particular mayor o igual a 0,4 mg/l y más en particular mayor o igual a 0,5 mg/l. Cuando el molibdeno se utiliza en la producción del acero inoxidable, el agua residual también contiene molibdeno, en particular más de 1 mg/l y más particularmente incluso más de 2 mg/l (expresado como mg Mo/l).

La mayor parte del cromo contenido en el agua residual es cromo trivalente. El cromo hexavalente está ausente o presente en pequeñas cantidades. Sin embargo, algunas muestras de agua residual contenían cantidades más altas de Cr (VI), es decir, incluso de 0,4 a 0,5 mg/l. Dado que el Cr (VI) es soluble en agua mientras que el Cr (III) no lo es, y dado que el Cr (VI) puede ser cancerígeno, el Cr (VI) se reduce preferiblemente en el agua residual a Cr (III) antes de usar este agua como agua de producción a lo largo de la fabricación de mortero u hormigón. Esto se puede hacer agregando uno o más reductores, como las ferrosales (por ejemplo, FeCl₂ o FeSO₄) o pequeñas partículas de hierro metálico (nanopartículas).

Según la presente invención se ha encontrado que el uso del agua de proceso de escorias inoxidables no tuvo un efecto negativo en la calidad del hormigón o mortero producido con este agua residual (en particular en la resistencia a la compresión) y tampoco en la trabajabilidad del hormigón o mortero. Por lo tanto, no es necesario realizar gastos adicionales, por ejemplo, plastificantes o superplastificantes adicionales (p. ej. policarboxilatos). De manera importante, los metales pesados contenidos en el agua residual, en particular el cromo, se encontraron en el hormigón o mortero para reducir su lixiviación, a pesar del hecho de que los metales pesados estaban contenidos en una forma soluble en agua en el agua residual y por lo tanto podría esperarse lixiviar fácilmente desde el mortero u hormigón.

Ejemplos.

Ejemplo 1: Pruebas en pastas de cemento.

1. Cantidad requerida de agua.

Las cantidades de agua desmineralizada y agua residual de escoria de acero inoxidable (que tiene un pH de 12,8 y que contiene 0,902 mg/kg de Cr y 3,86 mg / kg Mo) que se requieren para producir una pasta de cemento de consistencia normalizada se determinaron según la norma NBN EN 196-3, y esto con el cemento Portland normal CEM I 42,5 R HES y con el cemento Portland alto horno CEM III/A 42,5 NLA. Los resultados de estas pruebas se dan en la tabla 1.

Tabla 1: Resultados de las pruebas de pasta de cemento.

Cemento	Tipo de agua	Cantidad	Proporción agua/cemento	Distancia émbolo-fondo (debe estar entre 4 y 8)
500 g CEM I	Agua desmineralizada	122 g	0,244	5
	Agua residual	123 g	0,246	7
500 g CEM III	Agua desmineralizada	134 g	0,268	5
	Agua residual	137 g	0,274	7

Estas pruebas muestran que el uso de agua desmineralizada o de agua residual alcalina no tiene significativamente efecto en la cantidad de agua necesaria para conseguir una cierta consistencia de la pasta de cemento.

2. Tiempos de fraguado.

Los tiempos de fraguado de las pastas de cemento de consistencia normalizada descritas anteriormente se determinó según la norma NBN EN 196-3. Los resultados de estas pruebas, que son un promedio de tres pruebas, se presentan en la tabla 2.

Tabla 2: Inicio y final del fraguado de las pastas de cemento de consistencia normalizada de la tabla 1.

Cemento	Tipo de agua	Inicio (minutos)	Final (minutos)
CEM I 42,5 R HES	Agua desmineralizada	185	240
	Agua residual	190	230

CEM III/A 42,5 N LA	Agua desmineralizada	165	205
	Agua residual	170	210

Estas pruebas muestran que el uso de agua desmineralizada o de agua residual (con un pH de aproximadamente 12,8) no tiene ningún efecto significativo en los tiempos de fraguado de las pastas de cemento.

Ejemplo 2: Efecto sobre la trabajabilidad y resistencia a la compresión del hormigón.

5 1. Preparación del hormigón y ensayos sobre el hormigón fresco.

10 Se hicieron cuatro mezclas de hormigón. Para cada mezcla, se usó una mezcla de agregados, de modo que la distribución del tamaño de partícula se obtuvo dentro del intervalo determinado por el estándar de referencia NBN EN 480-1 para hormigón de referencia. El superplastificante (sobre la base de policarboxilato) se añadió cada vez en una cantidad tal para lograr una depresión de 160 ± 10 mm. Detalles de las composiciones de las diferentes mezclas, los asentamientos (medidos con el ensayo de asentamiento según NBN EN 12350-2, los flujos (medidos con la prueba de la tabla de flujo según NBN EN 12350-5), la densidad (medidos según NBN EN 12350-6) y el contenido de aire (medido según NBN EN 12350-7) se proporcionan en la tabla 3. Se utilizó el mismo agua, con un pH de 12,8, como en el ejemplo 1.

Tabla 3: tabla de resultados de las composiciones de hormigón y pruebas de flujo y asentamiento.

Composición (kg/m ³)				
Mezcla	M1	M2	M3	M4
CEM I 42,5 R HES	320	320	0	0
CEM III/A 42,5 N LA	0	0	320	320
Agua potable	160	0	160	0
Agua residual	0	160	0	160
Superplastificante (% en peso de cemento)	0,5	0,5	0,5	0,4
Arena 0/1	191	191	191	191
Arena 0/4	572	572	572	572
Agregado de piedra caliza 4/6	247	247	247	247
Agregado de piedra caliza 6/10	247	247	247	247
Agregado de piedra caliza 10/14	285	285	285	285
Agregado de piedra caliza 14/20	361	361	361	361
Proporción cemento/agua	0,5	0,5	0,5	0,5
Propiedades				
Asentamiento (mm)	160	160	170	150
Flujo (mm)	490	510	570	580
Contenido de aire (% volumen)	1,5	1,8	2,1	1,6
Densidad (kg/m ³)	2.390	2.380	2.370	2.380

15 Los resultados que se muestran en esta tabla demuestran que el uso de agua residual de escoria de acero inoxidable alcalina en lugar de agua potable no tiene un efecto perjudicial sobre la trabajabilidad del hormigón fresco.

2. Resistencia a compresión de las mezclas de hormigón curado de la tabla 3.

Las resistencias a compresión de las cuatro mezclas de hormigón descritas en la tabla 3 se determinaron después de 1, 7 y 28 días, cada vez en tres muestras, según la norma NBN NE 12390-3. Las muestras eran cubos de aproximadamente 150x150x150 mm. Las resistencias a compresión medias obtenidas se dan en la tabla 4.

Tabla 4: Resistencias a compresión medias de las mezclas de hormigón endurecido de la tabla 3.

Resistencias a compresión (N/mm ²)				
Mezcla	M1	M2	M3	M4
Después de 1 día	26,0	26,5	14,5	14,5
Después de 7 días	46,5	46,0	40,0	39,5
Después de 28 días	54,5	53,0	55,5	53,5

5

Los resultados de estas pruebas muestran que el uso de agua residual alcalina no tiene un efecto perjudicial sobre la resistencia a compresión del hormigón producido.

Ejemplo 3: Fraguado acelerado durante las primeras horas: experimento con mortero.

10 Estas pruebas de mortero han demostrado el efecto del agua residual de procesamiento de escoria alcalina en la velocidad de fraguado del mortero durante las primeras horas.

Tabla 5: Composiciones de mortero y desarrollos de compresión inicial.

Composición (partes en volumen)				
Mezcla	M5	M6	M7	M8
CEM I 52,5 R	2,0	2,0	0	0
CEM III/A 42,5 LHHS	0	0	2,0	2,0
Agua potable	1,0	0	1,0	0
Agua residual	0	1,0	0	1,0
Arena 0/4 (Varenberg)	4,0	4,0	4,0	4,0
Proporción agua/cemento	0,5	0,5	0,5	0,5
Resistencia a compresión (N/mm ² MPa)				
Después de 11 horas	3,12	3,87 (=+24%)		
Después de 15 horas	12,08	13,08 (=+8,3%)	1,81	1,69 (= -6,6%)
Después de 24 horas	26,13	26,22 (=+0,3%)	4,29	5,12 (=+19%)
Después de 48 horas			12,90	14,75 (=+14%)

15 El agua residual alcalina utilizada en combinación con CEM I provoca un fraguado acelerado en el transcurso de las primeras 24 horas, lo que puede ser una ventaja en aplicaciones que permiten desencofrar los productos de mortero u hormigón encofrado más rápidamente. Con CEM III, que fragua mucho más lentamente que CEM I, se puede ver un fraguado acelerado desde un tiempo entre 15 y 24 horas, se observa una aceleración máxima después de aproximadamente 24 horas. La resistencia a compresión obtenida después de 48 horas es aún mayor con el agua residual alcalina que con el agua potable.

Ejemplo 4: Lixiviación de cromo a partir de hormigón.

20 Se fabricaron cubos de 150x150x150 mm con la siguiente composición de hormigón (kg/m³):

CEMIII/A42,5 N LA:	320
--------------------	-----

Agua residual :	160
Arena de río 0/2 mm :	730
Piedra caliza machacada 2/20 mm :	1.200
Proporción agua/cemento:	0,5

El agua residual era agua de neutralización de escoria de acero inoxidable que tiene un pH de 12,8 y que contiene (en mg/l):

	Total	Disuelto
Cr total	0,708	0,669
Cr(VI)	<0,025	<0,025
Mo	4,830	4,380
Ni	0,012	0,0115

5 Sobre la base de la composición del hormigón descrita anteriormente, se incorporan aproximadamente 0,047 mg Cr/kg de hormigón a través del agua residual en el hormigón. Se realizaron diferentes análisis en el hormigón, más particularmente un análisis total, una prueba de agitación (DIN 38414-S4), una prueba de disponibilidad máxima (NEN 7341), una prueba de tanque de difusión (NEN 7345) y una prueba de columna (NEN 7343). Especialmente los resultados de la prueba de columna NEN 7343 demuestran que el cromo contenido en el agua residual utilizada como

10 agua de producción para el hormigón se une al hormigón, de modo que no hay o hay menos disponibilidad para lixiviación. En esta prueba de columna, el hormigón se tritura de modo que más del 95% en peso de las partículas tengan un tamaño menor a 4 mm. El hormigón triturado se coloca en una columna que se percola continuamente con agua acidulada con ácido nítrico a pH 4. La cantidad total de agua de percolación comprende 10 veces el peso del hormigón en la columna. El caudal del agua de percolación se ajusta de manera que la prueba dure aproximadamente

15 21 días. En caso de que todo el Cr se disuelva en el proceso, el agua permanecería disponible para lixiviación, al menos aproximadamente 0,04 mg de Cr lixiviarían por kg de hormigón. Sin embargo, como se desprende de los resultados de lixiviación indicados en la tabla 6, menos de 0,025 mg de Cr lixivian fuera del hormigón, a pesar del hecho de que el cemento usado para producir el hormigón también contenía ya mucho Cr (ver el resultado del análisis total).

20 Tabla 6: Contenidos de metales pesados y resultados de lixiviación del hormigón producido con agua residual de escoria de acero inoxidable.

Método	Parámetro	Unidad	Cr	Mo	Ni
Análisis total		mg/kg	16,5	<9,8	10
Prueba de agitación DIN 38414-S4		mg/l	<0,01	0,0135	<0,002
Prueba de disponibilidad máxima NEN 7341		mg/kg	1,6	0,65	2,7
Prueba de tanque de difusión NEN 7345	Emisión total	mg/m ²	1,07	<0,5	0,46
	Inmisión en 100 años	mg/m ²	3,55	<1,53	<1,53

ES 2 732 286 T3

Prueba de columna NEN 7343		mg/kg	<0,025	0,17	<0,06
-------------------------------	--	-------	--------	------	-------

A partir de los resultados de la prueba para Mo indicado en esta tabla, en particular el resultado de la lixiviación de la prueba de columna, parece que el molibdeno contenido en el agua residual también se encuentra en el hormigón. De hecho, sobre se añade aproximadamente 0,32 mg Mo/kg de hormigón a través del agua residual al hormigón mientras que solo 0,17 mg de Mo/kg de hormigón se filtran en la prueba de columna.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para reciclar agua residual de un proceso de tratamiento de escoria de acero inoxidable en el que la escoria de acero inoxidable se pone en contacto con agua para neutralizar la cal libre contenida en ella o para hacer que las partículas de escoria de acero inoxidable floten en esta agua en un aparato de jigging húmedo en el que las partículas de acero inoxidable se separan en función de su densidad, lo que produce que dicha agua residual que tiene un pH superior a 7 y que contiene metales pesados, incluidos al menos 0,2 mg/l cromo, caracterizado por que dicha agua residual se utiliza para fabricación de mortero y/o hormigón, que el mortero y/o hormigón se fabrica al mezclar al menos un agente aglutinante hidráulico, al menos un agregado y agua.
- 10 2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que el agua residual usada para fabricar dicho mortero y/o hormigón tiene un pH superior a 9, en particular superior a 11 y más en particular superior a 12.
- 15 3. Un método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que dicho agente aglutinante hidráulico contiene silicatos di y tricálcicos.
- 20 4. Un método según la reivindicación 3, caracterizado por que dicho agente aglutinante hidráulico comprende clinker de Portland.
- 25 5. Un método según la reivindicación 4, caracterizado por que dicho agente aglutinante hidráulico comprende al menos 10% en peso, preferiblemente al menos 20% en peso y más preferiblemente al menos 30% en peso de dicho clinker de Portland.
- 30 6. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que dicho agente aglutinante hidráulico contiene además yeso.
- 35 7. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que dicho agente aglutinante hidráulico contiene además tierra de escoria de alto horno granulada.
- 40 8. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que dicho agente aglutinante hidráulico contiene además cenizas volantes.
- 45 9. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que dicho mortero y/o hormigón se fabrica con cemento que contiene dicho agente aglutinante hidráulico, el mortero y/o el hormigón se fabrica en particular con al menos 65 kg, preferiblemente con al menos 100 kg y más preferiblemente con al menos 150 kg de cemento por metro cúbico pero con menos de 500 kg, preferiblemente con menos de 450 kg y más preferiblemente con menos de 400 kg de cemento por metro cúbico.
- 50 10. Un método según la reivindicación 9, caracterizado por que dicho mortero y/o hormigón está fabricado con una cantidad de agua que comprende más de 30% en peso, preferiblemente más de 35% en peso de la cantidad de cemento utilizado para producir el mortero y/o hormigón.
11. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que dicha agua residual contiene además molibdeno, en particular al menos 1 mg/l y más particularmente al menos 2 mg/l.
12. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que dicha agua residual contiene al menos 0,4 mg/l y en particular al menos 0,5 mg/l de cromo.
13. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el agua utilizada para fabricar dicho mortero y/o hormigón comprende al menos 50%, preferiblemente al menos 75% y más preferiblemente al menos 90% de dicha agua residual.
14. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que dicha agua residual se produce pulverizando repetidamente agua sobre escoria de acero inoxidable.