

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 008 407**

51 Int. Cl.:

C04B 7/24 (2006.01)

C04B 7/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2017 E 17179834 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2024 EP 3266753**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un aglutinante hidráulico**

30 Prioridad:

08.07.2016 AT 506122016

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

24.03.2025

73 Titular/es:

**BAUMIT BETEILIGUNGEN GMBH (100.00%)
Wopfing 156
2754 Waldegg, AT**

72 Inventor/es:

**REIL, EBERHARD;
TISCH, MANFRED;
WASCHNIG, ALBERT y
BUTTINGER-KREUZHUBER, TAMINA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 3 008 407 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de un aglutinante hidráulico

Área técnica

5 La presente invención hace referencia a un procedimiento para fabricar un aglutinante hidráulico a partir de un material que contiene CaO y un subproducto que contiene Al₂O₃ de la producción secundaria de aluminio.

Estado del arte

10 La actualidad requiere aglutinantes rápidos. Estos se utilizan de diversas maneras. Esto incluye el aglutinante aluminato de calcio/cemento de alúmina. Los aluminatos de calcio cocidos o fundidos se utilizan como cementos de alúmina de alta calidad, de fraguado rápido y con alta resistencia, y en combinación con cemento Portland también como cemento de fraguado rápido. Los aluminatos de calcio anhidro se hidratan durante el fraguado del cemento (proceso exotérmico, similar a la supresión de CaO) y conforman diferentes hidratos.

15 Para reciclar el aluminio, se funden chatarra y "escoria" de aluminio en hornos de tambor. La "escoria" es un residuo de la transformación del aluminio y de la producción de aluminio secundario. La escoria es una mezcla de aluminio metálico y partículas de óxido de grano fino y se conforma cuando el aluminio se funde a 800 °C a partir del óxido de aluminio de la corrosión normal del aluminio y como producto de oxidación (piel de óxido) cuando el aluminio líquido entra en contacto con el oxígeno atmosférico. Para que al fundir aluminio no entren partículas de óxido de aluminio en la pieza fundida, la escoria se retira de la superficie del baño de metal mediante rascadores.

20

Debido al alto contenido de aluminio metálico en la escoria, se utiliza en hornos de fusión en un segundo paso. La escoria fundida está cubierta de halogenuros (alrededor de dos tercios de NaCl, un tercio de KCl y pequeñas cantidades de fluoruro de calcio CaF₂). Esto crea escoria salina como subproducto.

25 Existen numerosas publicaciones y patentes sobre la utilización de escorias salinas, por ejemplo, la de R. Feige y G. Merker: «SEROX - una materia prima sintética de vidrio de aluminio», [http://www.alumina.de/SEROX Al-Glasrohstoff DGG%20FA%20III.pdf](http://www.alumina.de/SEROX_Al-Glasrohstoff_DGG%20FA%20III.pdf). El método más común es el lavado de la escoria salina. La desventaja de este proceso es que, aunque las sales se eliminan suficientemente bien, los metales pesados de la escoria salina permanecen en ella.

30 También es conocido el quemar subproductos que contienen Al₂O₃ de la producción secundaria de aluminio (escoria salina, escoria de aluminio) junto con CaO y CaSO₄ para producir un aglutinante hidráulico. Esto significa que el subproducto que contiene Al₂O₃ es de utilidad y no es necesario eliminarlo. Existen numerosas publicaciones relevantes; aquí sólo se hace referencia a las solicitudes EP 0838443 A o JP H05 294685 A. Todas estas fuentes utilizan un subproducto procesado que contiene Al₂O₃. El problema es que el subproducto que contiene Al₂O₃ está muy contaminado y, en particular, contiene sales que deben separarse durante el procesamiento si no se quiere que las sales perjudiquen la calidad del aglutinante producido. Sin embargo, este procesamiento encarece el proceso en general. Sin embargo, los metales pesados que no se separan durante el procesamiento permanecen en el aglutinante, a menudo en cantidades inaceptablemente altas. En la solicitud KR 2011-0117353 A se menciona a la escoria de aluminio como una alternativa a la bauxita; aunque no se describe un proceso exacto para escoria de aluminio. Según la solicitud US 2007/266902 A1, no se produce un aglutinante hidráulico, sino un producto para su uso en el refinado del acero, de modo que la contaminación es un problema menor. Según la solicitud JP H07 96265 A, las sales se eliminan de la escoria de aluminio calentando la escoria de aluminio junto con SiO₂ (en una cantidad mayor que el nitrato de aluminio contenido en la escoria) hasta al menos 800 °C.

35

40

Breve descripción de la invención

45 El objeto de la presente invención consiste en eliminar el esfuerzo adicional causado por el procesamiento de la escoria.

Dicho objeto se resuelve mediante un procedimiento de la clase mencionada en la introducción conforme a la invención en el cual el subproducto que contiene Al₂O₃ se quema y se funde junto con la sustancia que contiene CaO entre 1.500°C y 2.000°C, preferentemente a 1.700°C como mínimo, sin lavado previo para eliminar las sales, mediante lo cual se eliminan las sales y los metales pesados y se recuperan por enfriamiento las sales volátiles contenidas en los gases de escape.

50

En el contexto de la presente invención, se descubrió que las impurezas del subproducto que contiene Al_2O_3 se evaporan cuando se quema o se funde a $1.500^{\circ}C$ hasta $2.000^{\circ}C$, preferentemente al menos a $1.700^{\circ}C$, de modo que el aglutinante resultante solo contiene impurezas dentro del rango admisible. No sólo se evaporan las sales que se evaporan a estas temperaturas, sino también los metales pesados. Con las sales presentes se conforman halogenuros (especialmente cloruros), que a estas temperaturas ya son gaseosos y, por lo tanto, también se eliminan con la corriente de gases de escape. Cuando se enfría la corriente de escape, las sales y los haluros de metales pesados se condensan, lo que facilita su eliminación y recuperación de la corriente de escape.

Por lo tanto, la escoria salina se puede utilizar para producir un aglutinante sin tratamiento previo (sin lavado). Esto no sólo ahorra el esfuerzo necesario en el procesamiento, sino que también significa que la contaminación del aglutinante por metales pesados se reduce considerablemente. Las sales también se pueden recuperar aquí (como en el procesamiento) y usar nuevamente en la producción de aluminio.

El aglutinante se puede producir a partir de mezclas de materiales que conserven las materias primas primarias: el Al_2O_3 es un subproducto existente de la producción secundaria de aluminio y la piedra caliza está disponible en abundancia, por ejemplo, puede utilizarse piedra caliza de canteras de piedra caliza, pero también pueden utilizarse subproductos que contengan CaO o $CaCO_3$.

Preferentemente, el material se calienta a $1.700^{\circ}C$ y se funde. Para ello se necesita una unidad de fusión con los correspondientes sistemas de depuración de gases de combustión. Después de un determinado tiempo de permanencia, el material fundido se extrae a intervalos regulares (o continuamente) y se vierte en moldes.

Para obtener la composición de fases deseada del aglutinante, la proporción de mezcla debe ajustarse de acuerdo con la composición química de las materias primas (véase el ejemplo). Las sales producidas durante el proceso de fusión se pueden devolver a la industria del aluminio.

Resulta conveniente cuando la combustión y la fusión se realizan en una atmósfera reductora. Esto promueve la conformación de haluros de metales pesados.

Además, resulta ventajoso cuando el producto cocido o fundido se enfría rápidamente mediante el "procedimiento de copa giratoria" o en un baño de agua, porque esto influye en las propiedades del producto cocido o fundido. La funcionalidad del aglutinante se puede aumentar añadiendo ácido sulfúrico en un baño de agua. De esta manera se obtiene un aglutinante "amorfo" que fragua especialmente rápido.

Finalmente, es aconsejable limpiar adicionalmente los gases de escape mediante medios filtrantes (por ejemplo, carbón activado) después de recuperar los materiales valiosos por enfriamiento. Una parte de los metales pesados se separa junto con las sales durante el enfriamiento; sin embargo, para no contaminar el medio ambiente, los metales pesados que quedan en los gases de escape deben separarse mediante filtros de carbón activado antes de que los gases de escape se liberen al medio ambiente.

Una parte de los metales pesados se separa con las sales durante el enfriamiento. Dependiendo de los requerimientos de la sal recuperada se puede realizar un proceso de lavado posterior para reducir el contenido de metales pesados.

Descripción de las formas de ejecución

La presente invención se explica en detalle en un ejemplo de ejecución.

Como punto de partida se utilizan las siguientes dos materias primas (todos los datos son en % en masa):

Tabla 1

Materias primas iniciales	Escoria salina	$CaCO_3$
Pérdida por ignición $1000^{\circ}C$	-	42,5
Al_2O_3	27,1	
SiO_2	3,0	1,0

ES 3 008 407 T3

Fe ₂ O ₃	0,85	0,2
CaO	1,6	54,5
MgO	3,5	0,9
K ₂ O	10,5	
Na ₂ O	23,3	
Cl	28,6	

Para producir una mezcla cruda, la escoria salina se mezcla con polvo de piedra caliza (CaCO₃) para obtener la fase altamente reactiva mayenita (C12A7) según los cálculos. Por lo tanto, la harina cruda se compone de un 62,7% de escoria salina y un 37,3% de polvo de piedra caliza.

- 5 La mezcla se homogeneiza en el recipiente de muestra, se coloca en un crisol de carburo de silicio a 950°C y se calienta a más de 1.700°C con un aumento constante de temperatura. Los rangos de temperatura se pueden desglosar de la siguiente manera:

1 hora a una temperatura entre 950 a 1.250°C

1 hora a una temperatura entre 1.250 a 1.450°C

- 10 1 hora a una temperatura entre 1.450 a 1.700°C

El largo tiempo de permanencia sirve para desacidificar la piedra caliza, eliminar térmicamente los componentes salinos y reducir el contenido de metales pesados en la masa fundida. Después de un tiempo de permanencia de tres horas se completan las reacciones que dan lugar a las fases principales de mayenita, C12A7, aluminato monocálcico, CA, y gehlenita, CAS, en el clínker de aluminato cálcico. Las fases secundarias son espinela, MgAl₂O₄ y cuarzo, SiO₂.

15

Aproximadamente a partir de los 1.400°C la harina cruda comienza a volverse líquida. Las turbulencias en la masa fundida provocan una mayor evaporación de las sales.

La masa fundida líquida se puede enfriar mediante diversos métodos.

- 20 Para obtener un clínker cristalino, el material fundido se vierte en un molde y se enfría con el aire ambiente mediante trituración mecánica y el consiguiente aumento de superficie.

Para obtener una estructura amorfa del clínker, el material fundido se enfría mediante granulación en seco sobre un disco de granulación. La alta velocidad de enfriamiento provoca a una solidificación vítrea del clínker. Una estructura amorfa conduce a un mayor potencial de actividad del clínker y, por lo tanto, a tiempos de fraguado más rápidos y resistencias tempranas más elevadas.

- 25 El análisis por rayos X del clínker obtenido muestra un contenido de Al₂O₃ del 39% en masa. El contenido de cloro se redujo al 0,05% en masa mediante el proceso de fusión. Además, mediante la eliminación de los cloruros de metales pesados se redujo considerablemente el contenido de metales pesados. Por ejemplo, de 3.500 ppm de Cu en la escoria salina se redujeron a 105 ppm de Cu en el clínker de aluminato cálcico descrito.

- 30 Cuando se utilizan otras materias primas calcáreas, como la cal viva o las cenizas volantes, que tienen una composición química diferente, las proporciones en peso especificadas se deben ajustar correspondientemente.

En diversas pruebas de combustión siempre se cumplieron los siguientes valores límite (todos los datos en ppm):

35

Tabla 2

V	< 100
Cr	< 200
Co	< 200
Ni	< 80
Cu	< 500
Zn	< 10

5 Las escorias salinas se trituran a escala industrial (tritadora de escorias, molino de martillos) y se clasifican. El aluminio se descarga. La escoria salina restante se mezcla con el soporte de CaO sin procesamiento adicional, en particular sin lavado, y se quema o se funde en un horno. A escala industrial se pueden utilizar hornos de cubilote, hornos de cuba, hornos de inducción, hornos de tambor giratorio u hornos de arco eléctrico. Como fuentes de energía se pueden utilizar combustibles fósiles (gas natural), también en combinación con combustibles secundarios o electricidad (inductiva, de arco eléctrico, etc.). Las sales se funden aproximadamente a partir de los 850°C y a partir de los 1.450°C se evaporan. En caso necesario, los metales pesados contenidos en la escoria salina se volatilizan parcialmente bajo una atmósfera reductora o se conforman cloruros de metales pesados que se expulsan. La masa fundida se calienta a 1.700°C.

10 Después de un cierto tiempo de permanencia, tanto las cargas de sal como los metales pesados se han evaporado en gran medida y, por lo tanto, el material fundido restante se "descarga". A continuación se vierte la masa fundida y se enfría en determinadas condiciones. Cuando el enfriamiento se produce lentamente, se conforma un aluminato cálcico con propiedades de cemento de alúmina. Cuando el material se enfría muy rápidamente, por ejemplo, mediante el "proceso de copa giratoria" (granulación en seco) o en un baño de agua, se crea una estructura "amorfa" y los tiempos de fraguado se acortan significativamente. El aire de refrigeración se calienta durante la granulación en seco y se puede utilizar para recuperar energía.

15 Los gases de escape/cargas de sal procedentes de la instalación de fusión se enfrían y las sales/cloruros de metales pesados se separan en un primer sistema de filtrado. Los compuestos de metales pesados que quedan en los gases de escape se unen y separan con carbón activado en un segundo sistema de filtrado. La composición química del polvo del filtro se puede controlar mediante un control adecuado de la temperatura de los gases de escape.

20 Las sales se devuelven a la industria del aluminio, creando un ciclo completo.

25 Los metales pesados permanecen en la sal (como cloruros de metales pesados) y/o se eliminan en el segundo sistema de filtrado con carbón activo.

El procedimiento según la invención se puede utilizar para producir cementos de alúmina estándar (datos en % en masa):

Tabla 3

	ÓN EN 14647
Contenido de óxido de aluminio (como Al ₂ O ₃)	35%-58%
Contenido de sulfuro (como S ²⁻)	≤0,10%
Contenido de cloruro	≤0,10%
Contenido alcalino (Na ₂ O + 0,658 K ₂ O)	≤0,4%

ES 3 008 407 T3

Contenido en sulfato (como SO ₃)	≤0,5%
--	-------

Las composiciones posibles son (datos en % en masa)

Tabla 4

Al ₂ O ₃	32-80
CaO	15-55
SiO ₂	0-7
Fe ₂ O ₃	0-1
MgO	0-6
SO ₃	0,0-0,2
Cl 0,	0-0,2
TiO ₂	0,0-0,28

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para fabricar un aglutinante hidráulico a partir de un material que contiene CaO y un subproducto que contiene Al_2O_3 de la producción secundaria de aluminio caracterizado porque el subproducto que contiene Al_2O_3 se quema y se funde junto con la sustancia que contiene CaO entre 1500°C y 2000°C, preferentemente a 1700°C como mínimo, sin lavado previo para eliminar las sales, mediante lo cual se eliminan las sales y los metales pesados y se recuperan por enfriamiento las sales volátiles contenidas en los gases de escape.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la combustión y la fusión se realizan en una atmósfera reductora.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las propiedades del producto cocido o fundido se ven influenciadas por un enfriamiento rápido mediante el método de copa giratoria o un baño de agua.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque tras la recuperación de sustancias valiosas por enfriamiento, los gases de escape se limpian adicionalmente con medios filtrantes, por ejemplo, mediante adsorción con carbón activado.