

Molienda en seco de escoria de producción de acero, escoria molida de producción de acero y su uso en materiales de construcción.

Campo Técnico

- 5 La presente invención hace referencia a la molienda en seco de escoria de producción de acero en presencia de aditivos de molienda seleccionados entre alcanolaminas, glicoles, glicerol, azúcares, azúcares ácidos, ácidos carboxílicos o sus sales, superplastificantes, polímeros superabsorbentes o mezclas de estos. La presente invención también hace referencia a las escorias molidas de producción de acero que comprenden dichos aditivos y su uso en materiales de construcción.

10

Antecedentes

- Los materiales de construcción a base de cemento, especialmente el hormigón o los morteros, dependen de los materiales de cemento como aglutinantes. Los aglutinantes cementosos son típicamente aglutinantes hidráulicos, de los cuales los más abundantes son los cementos y especialmente el cemento
- 15 Portland común. Sin embargo, el uso de cementos y en especial del Cemento Portland Común tiene una elevada huella medioambiental. Una de las principales razones son las altas emisiones de CO₂ asociadas con la fabricación de cementos. Por lo tanto, se han realizado muchos esfuerzos para reemplazar al menos parcialmente los cementos como aglutinantes de los materiales de construcción. Una posibilidad es el uso de materiales con propiedades cementantes, puzolanas y/o materiales
- 20 hidráulicos latentes como sustituto del cemento. Un material especialmente atractivo de este tipo es la escoria, ya que está disponible como subproducto de varios procesos metalúrgicos, especialmente la fabricación de acero, en grandes cantidades.

- Un tipo específico de escoria de producción de acero es la escoria del convertidor, también llamada escoria de horno de oxígeno básico (BOF, por sus siglas en inglés). La escoria BOF se genera durante
- 25 el proceso de fabricación de acero cuando el hierro bruto se oxida en el convertidor con oxígeno para reducir el contenido de carbono del hierro bruto.

- La escoria bruta de producción de acero normalmente se encuentra en forma de gránulos y, al igual que el cemento, debe molerse en un triturador por compresión o en un molino de atrición para obtener un producto en polvo con una finura adecuada para su uso en materiales de construcción. Las formas
- 30 posibles de moler una escoria son mediante el uso de un molino de rodillos vertical o un molino de bolas. En un molino de rodillos vertical, los cilindros giratorios ejercen una fuerza de compresión sobre los gránulos de escoria, mientras que en un molino de bolas el impacto de las bolas sobre los gránulos conduce a su desintegración. En cualquier caso se puede obtener un polvo con finura definida. La molienda se puede realizar en estado seco o en estado húmedo, por ejemplo, cuando la escoria de

producción de acero está suspendida en agua.

También se sabe en la técnica de la molienda de cemento o la molienda de escoria que es posible usar varios aditivos de molienda durante la molienda para mejorar la eficacia global del proceso de molienda. El documento WO 2017/194329 describe un método para la molienda en húmedo de escoria donde se
5 agrega un aditivo de molienda seleccionado entre éter de policarboxilato, producto de policondensación de fosfato, lignosulfonato, sulfonato de melamina formaldehído, alcanolamina, aminoácido, azúcar, melaza o hidrato de silicato de calcio.

La molienda en seco de la escoria puede ser ventajosa sobre la molienda en húmedo porque la escoria molida resultante no necesita secarse adicionalmente antes de formularse, por ejemplo, en morteros
10 secos.

La molienda en seco de escoria granulada de alto horno (GBFS) con la adición de trietanolamina, polietilenglicol o etanol se ha descrito anteriormente (Filio et al en «The fine grind of GBFS quenched by water and its reactive during grinding». Shigen-to-Sozai, 107(11), 1991, 795-799).

La molienda en seco de escoria de horno de oxígeno básico se ha descrito en el documento EP3315471.

15 Debido a su naturaleza intrínseca, la escoria de producción de acero es más difícil de triturar que otros aglutinantes hidráulicos como, por ejemplo, el clínker de cemento Portland o la escoria granulada de alto horno. Esto se debe a que las escorias de producción de acero suelen tener una mayor dureza intrínseca y resistencia a la fractura. Además, debido a su composición de fases, las escorias de producción de acero tienen una mayor tendencia a generar partículas ultrafinas durante la molienda. Estas partículas
20 ultrafinas pueden dar lugar a un carácter blando, una mayor pegajosidad y una mayor tendencia a aglomerarse en los medios de molienda (p. ej., las bolas en un molino de bolas), el recipiente de molienda o alrededor de partículas de escoria de mayor tamaño. Tal aglomeración frecuentemente da como resultado una menor eficiencia de molienda y/o una clasificación del aire más difícil en caso de molienda continua.

25 Todavía existe la necesidad de métodos mejorados para moler escoria de producción de acero, y especialmente escoria de horno de oxígeno básico. En concreto, es necesario mejorar la molienda en seco de las escorias de producción de acero, y especialmente de la escoria BOF.

Compendio de la invención

30 Es el objetivo de la presente invención proporcionar métodos para la molienda en seco de escoria de producción de acero. Especialmente, debe mejorarse la eficacia de la molienda en seco de la escoria de producción de acero. También es un objeto de la presente invención proporcionar escoria molida de producción de acero mejorada que se puede utilizar para fabricar materiales de construcción.

Sorprendentemente, se ha encontrado que los objetivos de la presente invención pueden resolverse

mediante el objeto de las reivindicaciones independientes.

Especialmente, el uso de aditivos de molienda seleccionados de alcanolaminas, glicoles, glicerol, azúcares, azúcares ácidos, ácidos carboxílicos o sus sales, superplastificantes, polímeros superabsorbentes o mezclas de estos, en la molienda en seco de escoria de producción de acero conduce a una mejora en la eficacia de molienda y a la escoria molida de producción de acero mejorada que comprende estos aditivos.

La eficacia de la molienda en seco de la escoria de producción de acero, y especialmente de la escoria de horno de oxígeno básico, puede mejorarse mediante el uso de dichos aditivos. Específicamente, se obtiene una mayor superficie Blaine de la escoria molida de producción de acero cuando se realiza la molienda durante el mismo tiempo con dichos aditivos presentes en comparación con cuando no hay aditivos presentes. Además, la cantidad de escoria molida de producción de acero que se adhiere a las herramientas de molienda (por ejemplo, bolas y recipientes de un molino de bolas) se reduce significativamente cuando se usan los aditivos de la presente invención.

También se ha descubierto sorprendentemente que el uso de una escoria de producción de acero molida en seco en presencia de un aditivo de molienda de la presente invención mejora el rendimiento de un material de construcción que comprende dicha escoria en comparación con el mismo material de construcción que comprende una escoria molida sin dichos aditivos. Especialmente, la resistencia temprana del material de construcción es mejorada cuando se usa una escoria molida en seco de producción de acero en presencia de un aditivo de molienda.

Otros aspectos de la invención son objeto de las reivindicaciones independientes. Las modalidades preferidas de la presente invención son el objeto de las reivindicaciones dependientes.

Formas de llevar a cabo la invención

Dentro del presente contexto, los términos molienda y trituración tienen el mismo significado y pueden intercambiarse.

En un primer aspecto, la presente invención hace referencia al uso de un aditivo de molienda durante la molienda en seco de escorias de producción de acero, caracterizado por que el aditivo de molienda se selecciona del grupo que consiste en alcanolaminas, glicoles, glicerol, azúcares, azúcares ácidos, ácidos carboxílicos o sus sales, superplastificantes, polímeros superabsorbentes o mezclas de estos.

La escoria de producción de acero en el presente contexto es un subproducto del proceso de fabricación de acero. La escoria de la producción de acero se obtiene, por ejemplo, en el proceso Thomas, el proceso Linz-Donawitz, el proceso Siemens-Martin o el horno de arco eléctrico cuando el hierro se convierte en acero. La escoria de la producción de acero se genera cuando el hierro bruto caliente se trata con oxígeno para eliminar el carbono y otros elementos que tienen una mayor afinidad por el

oxígeno que el hierro. Normalmente, durante el proceso se añaden fundentes y/o elementos para fijar las impurezas, como piedra caliza o dolomita. Los fundentes y auxiliares fijadores se combinan con silicatos y óxidos para formar la escoria líquida. Luego, la escoria líquida se separa del acero crudo y se enfría en pozos o bahías terrestres para formar escoria de producción de acero cristalina o parcialmente cristalina. A continuación, la escoria enfriada se puede triturar, moler y tamizar hasta obtener la finura deseada. Preferentemente, la escoria de producción de acero de la presente invención es un tipo de escoria que no ha sido tratada adicionalmente en estado caliente o durante el proceso de enfriamiento. El tamaño de partícula de una escoria de producción de acero se puede analizar mediante análisis por tamizado como se describe, por ejemplo, en la norma ASTM C136/C136M. El proceso separa las partículas finas de las partículas más gruesas al pasar el material a través de varios tamices de diferentes tamaños de malla. El material a analizar se hace vibrar a través de una serie de tamices secuencialmente decrecientes utilizando un solo movimiento o una combinación de movimientos horizontales, verticales o de rotación. Como resultado se da el porcentaje de partículas retenidas en un tamiz de un tamaño determinado.

De acuerdo con las modalidades, una escoria de producción de acero tiene un tamaño de partícula antes de la molienda medido de acuerdo con la norma ASTM C136/C136M con una retención de no más del 10 % en peso, preferentemente no más del 5 % en peso, especialmente no más del 1 % en peso en un tamiz de 6 mm.

Otra medida de la finura de una escoria de producción de acero es la superficie Blaine. La superficie Blaine se puede determinar según NF EN 196-6. De acuerdo con una modalidad preferida, la escoria de producción de acero, antes de la molienda, tiene una superficie Blaine de entre 1000 y 4000 cm²/g. Sin embargo, también es posible utilizar una escoria de producción de acero con una mayor superficie específica o con una menor superficie específica.

La escoria de producción de acero puede ser cualquier escoria resultante de la producción de acero. Especialmente, la escoria de producción de acero es cualquier escoria de alto horno granulada (GBFS), escoria de horno de oxígeno básico (escoria BOF), escoria de cuchara o escoria de horno de arco eléctrico. Sin embargo, se prefiere que la escoria de producción de acero no sea escoria granulada de alto horno.

Un tipo muy preferido de escoria de producción de acero en el presente contexto es la escoria de horno de oxígeno básico (BOF). Otro nombre común para la escoria de horno de oxígeno básico es escoria de oxígeno básico (BOS). La composición química de una escoria BOF se puede determinar mediante XRF como se describe en la norma ASTM D5381-93. Una escoria BOF típica tiene una composición química con 27 a 60 % en peso de CaO, 8 a 38 % en peso de óxidos de hierro, 7 a 25 % en peso de SiO₂, 1 a 15 % en peso de MgO, 1 a 8 % en peso de Al₂O₃, 0,5 a 8 % en peso de MnO, 0,05 a 5 % en peso de

P_2O_5 , y algunos componentes menores, en especial óxidos de Ti, Na, K, y Cr, con < 1 % en peso. La composición química de una escoria BOF puede variar según la planta siderúrgica y según los parámetros de funcionamiento del horno de oxígeno básico. La escoria BOF especialmente preferida tiene una composición química con 35 a 55 % en peso de CaO , 10 a 30 % en peso de óxidos de hierro, 10 a 20 % en peso de SiO_2 , 2 a 10 % en peso de MgO , 1 a 5 % en peso de Al_2O_3 , 0,5 a 5 % en peso de MnO , 0,5 a 3 % en peso de P_2O_5 y algunos componentes menores, en especial óxidos de Ti, Na, K, y Cr, con < 1 % en peso.

Una escoria de producción de acero preferida, especialmente una escoria de horno de oxígeno básico, tiene un contenido de óxidos de hierro expresado como Fe_2O_3 de 8 a 38 % en peso, preferentemente de 10 a 30 % en peso, y un contenido de azufre expresado como SO_3 de < 1 % en peso, preferentemente < 0,5 % en peso, especialmente < 0,1 % en peso, en cada caso con respecto al peso total en seco de la escoria de producción de acero.

Se prefiere especialmente que la escoria de la producción de acero no contenga silicato dicálcico (C_2S , belita) en una cantidad superior al 66 % en peso con respecto al peso total en seco de la escoria.

La expresión «molienda en seco» dentro del presente contexto hace referencia a una operación de molienda en la que hay un contenido muy bajo de agua presente o, mejor aún, esencialmente no hay agua presente. Un contenido de agua muy bajo significa que el contenido de agua durante la molienda de una escoria de producción de acero es inferior al 1 % en peso, preferentemente inferior al 0,1 % en peso, más preferentemente igual o inferior al 0,06 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la escoria de producción de acero. Según las modalidades, la cantidad de agua presente durante la molienda no es superior al 1 % en peso, preferentemente al 0,1 % en peso, más preferentemente al 0,06 % en peso, con respecto al peso total en seco de la escoria.

El aditivo de molienda se selecciona del grupo que consiste en alcanolaminas, glicoles, glicerol, azúcares, azúcares ácidos, ácidos carboxílicos o sus sales, superplastificantes, polímeros superabsorbentes o mezclas de estos.

Las alcanolaminas adecuadas se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina (TEA), dietanolisopropanolamina (DEIPA), etanoldiisopropanolamina (EDIPA), isopropanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina (TIPA), N-metildiisopropanolamina (MDIPA), N-metildietanolamina (MDEA), tetrahidroxietiletilendiamina (THEED) y tetrahidroxiiiso-propiletetilendiamina (THIPD), así como mezclas de dos o más de estas alcanolaminas.

La trietanolamina no debe utilizarse cuando la escoria de producción de acero sea escoria granulada de alto horno.

Las alcanolaminas especialmente preferidas son TIPA, MDIPA, MDEA, DEIPA, EDIPA, THEED y THIPD.

Las alcanolaminas más preferidas son TIPA y DEIPA.

Existen varios regioisómeros de TIPA. A lo largo de la presente invención, los regioisómeros preferidos de TIPA son 1,1',1"-nitrilotris(propan-2-ol) y 1,1',1"-nitrilotris(propan-1-ol). Preferentemente, a lo largo de la presente invención, TIPA no es 2,2',2"-nitrilotris(propan-1-ol).

- 5 Los ejemplos de glicoles adecuados son monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, polietilenglicol, en particular con 6 o más unidades de etileno, por ejemplo, PEG 200, neopentilglicol, hexilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol y polipropilenglicol. También es posible utilizar mezclas de dos o más glicoles diferentes así como de al menos un glicol y glicerol.

- 10 En una modalidad, el glicerol es la denominada bioglicerina, que se puede producir a partir de una materia prima renovable.

- Un «azúcar» en el sentido de la presente invención es un carbohidrato que tiene un grupo aldehído. En modalidades particularmente preferidas, el azúcar pertenece al grupo de monosacáridos o disacáridos. Los ejemplos de azúcares incluyen, entre otros, gliceraldehído, treosa, eritrosa, xilosa, lixosa, ribosa, arabinosa, alosa, altrosa, glucosa, manosa, gulosa, idosa, galactosa, talosa, fructosa, sorbosa, lactosa, maltosa, sacarosa, lactulosa, trehalosa, celobiosa, quitobiosa, isomaltosa, palatinosa, manobiosa, rafinosa y xilobiosa. Los azúcares también se pueden usar en forma de, por ejemplo, vinaza, melaza.
- 15

- Un «azúcar ácido» en el contexto de la presente invención es un monosacárido que tiene un grupo carboxilo. Puede pertenecer a cualquiera de las clases de ácidos aldónicos, ácidos ursónicos, ácidos urónicos o ácidos aldáricos. Preferentemente, es un ácido aldónico. Los ejemplos de azúcares ácidos útiles en relación con la presente invención incluyen, entre otros, ácido glicérico, ácido xilónico, ácido glucónico, ácido ascórbico, ácido neuramínico, ácido glucurónico, ácido galacturónico, ácido idurónico, ácido tartárico, ácido mucílico y ácido sacárico. El azúcar ácido puede estar en forma de ácido libre o como una sal. De acuerdo con modalidades, las sales de azúcares ácidos pueden ser sales con metales de los grupos Ia, IIa, Ib, IIb, IVb, VIIIb de la tabla periódica de elementos. Las sales preferidas de azúcares ácidos son sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, hierro, cobalto, cobre o zinc.
- 20
- 25 Se prefieren especialmente las sales con metales monovalentes tales como litio, sodio y potasio.

- La expresión «ácido carboxílico» significa cualquier molécula orgánica con un grupo carboxilato, excepto los azúcares ácidos. Los ácidos carboxílicos especialmente preferidos son ácido oxálico, ácido malónico, ácido adípico, ácido láctico, ácido cítrico y ácido tartárico. El ácido carboxílico puede encontrarse en forma de ácido libre o en forma de una sal. Por lo tanto, a lo largo de la presente invención, cuando se hace referencia al ácido carboxílico o a un ácido carboxílico específico, se pretende que dicha referencia abarque la forma completamente protonada del respectivo ácido carboxílico así como cualquiera de sus sales. De acuerdo con modalidades, las sales de ácidos carboxílicos pueden ser sales con metales de los grupos Ia, IIa, Ib, IIb, IVb, VIIIb de la tabla periódica de elementos. Las sales preferidas de azúcares
- 30

ácidos son sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, hierro, cobalto, cobre o zinc. Se prefieren especialmente las sales de sodio, potasio o calcio de ácidos carboxílicos, en particular las sales de sodio, potasio o calcio de ácido cítrico.

La expresión «polímeros superabsorbentes» hace referencia a polímeros que pueden absorber grandes cantidades de agua. Cuando los polímeros superabsorbentes se ponen en contacto con el agua, las moléculas de agua se difunden en las cavidades de la red de polímeros e hidratan las cadenas de polímeros. De este modo, el polímero puede hincharse y formar un gel polimérico o disolverse lentamente. Esta etapa es reversible, por lo que los polímeros superabsorbentes pueden regenerarse hasta su estado sólido eliminando el agua. La propiedad de absorción de agua es indicada por la proporción de hinchamiento, por lo que se entiende la proporción del peso de un polímero superabsorbente hinchado respecto a su peso en estado seco. La proporción de hinchamiento está influenciada por el grado de ramificación del polímero superabsorbente, cualquier entrecruzamiento que pueda estar presente, la estructura química de los monómeros que forman la red del polímero superabsorbente y factores externos como el pH, la concentración de iones de la solución y temperatura. Debido a su capacidad para interactuar con el agua, los polímeros superabsorbentes también se denominan hidrogeles.

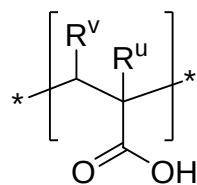
Los ejemplos de polímeros superabsorbentes útiles en el contexto de la presente invención incluyen, entre otros, polímeros naturales, como almidón, celulosa, como éter de celulosa, quitosano o colágeno, alginatos, polímeros sintéticos, como poli(metacrilato de hidroxietilo), poli(etilenglicol) o poli(óxido de etileno) o polímeros sintéticos iónicos, como ácido poliacrílico (PAA), ácido polimetacrílico (PMAA), poliacrilamidas (PAM), ácido poliláctico (PLA), polietilenimina, alcohol polivinílico (PVA) o polivinilpirrolidona.

Los polímeros superabsorbentes particularmente adecuados en el contexto de la presente invención son los polímeros superabsorbentes iónicos, en particular los basados en poliacrilamida modificada con ácido acrílico, que pueden tener una estructura lineal o reticulada.

Los superplastificantes útiles como aditivos de molienda son especialmente éter de policarboxilato y/o éster de policarboxilato (PCE).

Los PCE de la presente invención comprenden

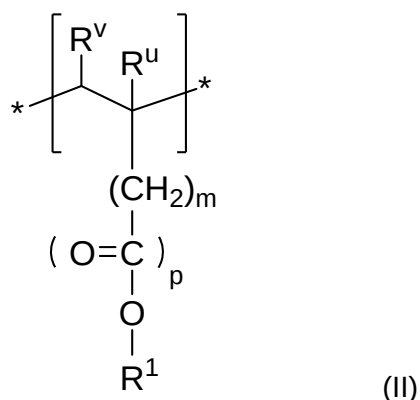
(i) unidades de repetición A de la estructura general (I),



(I)

y

(ii) unidades de repetición B de la estructura general (II),



en donde

cada R_u representa independientemente hidrógeno o un grupo metilo,

5 cada R_v representa independientemente hidrógeno o COOM, en donde M independientemente es H, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo,

$m = 0, 1, 2$ o 3 ,

$p = 0$ o 1

10 cada R^1 es independientemente $-(CH_2)_z-[YO]_n-R_4$, en donde Y es un alquileo C_2 a C_4 y R_4 es H, alquilo C_1 a C_{20} , -ciclohexilo, -alquilarilo o $-N(R_i)_j-[(CH_2)_z-PO_3M]_3-j$, $z = 0, 1, 2, 3$ o 4 $n = 2 - 350$, $j = 0, 1$ o 2 , R_i representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o un ion amonio, y en donde las unidades de repetición A y B en el PCE tienen una relación molar de A : B en el intervalo de $10 : 90 - 90 : 10$.

15 En una modalidad preferida, $n = 10 - 250$, más preferentemente $30 - 200$, particularmente preferentemente $35 - 200$, especialmente $40 - 110$.

En una modalidad preferida adicional, $z = 0$. En otra modalidad preferida, $z = 4$.

20 En una modalidad particularmente preferida, el PCE comprende unidades de repetición A de la estructura general (I) así como unidades de repetición B de la estructura general (II), estando las proporciones molares de A a B en el intervalo de $20 : 80 - 80 : 20$, más preferentemente $30 : 70 - 80 : 20$, en particular $35 : 65 - 75 : 25$.

Un PCE preferentemente tiene una masa molar promedio M_w en el intervalo de $1000 - 1\,000\,000$, más preferentemente $1500 - 500\,000$, lo más preferentemente $2000 - 100\,000$, en particular $3000 - 75\,000$ o $3000 - 50\,000$ g/mol. La masa molar M_w se determina en el presente caso mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) con polietilenglicol (PEG) como estándar. Esta técnica es conocida per se por el experto en la técnica.

Los PCE según la invención pueden ser copolímeros aleatorios o no aleatorios. Los copolímeros no

estadísticos son en particular copolímeros alternos o copolímeros de bloque o de gradiente o mezclas de estos.

De acuerdo con modalidades, el aditivo de molienda se selecciona de triisopropanolamina (TIPA), trietanolamina (TEA), dietanolisopropanolamina (DEIPA), etanoldiisopropanolamina (EDIPA) o mezclas de al menos uno de TIPA, TEA, DEIPA y EDIPA con al menos uno de dietilenglicol, glicerol, ácido carboxílico y azúcar.

Según modalidades preferidas, el aditivo de molienda se selecciona del grupo que consiste en triisopropanolamina (TIPA), trietanolamina (TEA), dietanolisopropanolamina (DEIPA), etanoldiisopropanolamina (EDIPA), ácido láctico, ácido malónico, ácido adípico, ácido cítrico, galactosa, glucosa, lactosa, maltosa, sacarosa, fructosa, dietilenglicol, glicerol o mezclas de estos.

Según modalidades especialmente preferidas, el aditivo de molienda es TIPA, DEIPA, o una mezcla de TIPA y DEIPA, o una mezcla de TIPA y ácido cítrico, o una mezcla de TIPA y glucosa, o una mezcla de TIPA y fructosa, o una mezcla de TIPA y glicerol, o una mezcla de TIPA y dietilenglicol, o una mezcla de TIPA y azúcar y glicerol, o una mezcla de TIPA y azúcar y dietilenglicol, o una mezcla de TIPA y ácido carboxílico y glicerol, o una mezcla de TIPA y ácido carboxílico y dietilenglicol, o una mezcla de DEIPA y ácido cítrico, o una mezcla de DEIPA y glucosa, o una mezcla de DEIPA y fructosa, o una mezcla de DEIPA y glicerol, o una mezcla de DEIPA y dietilenglicol, o una mezcla de DEIPA y azúcar y glicerol, o una mezcla de DEIPA y azúcar y dietilenglicol, o una mezcla de DEIPA y ácido carboxílico y glicerol, o una mezcla de TIPA y ácido carboxílico y dietilenglicol. Siendo el azúcar preferentemente galactosa, glucosa, lactosa, maltosa, sacarosa o fructosa.

Según modalidades, cuando el aditivo de molienda es una mezcla de TIPA y un azúcar, preferentemente galactosa, glucosa, lactosa, maltosa, sacarosa o fructosa, la relación molar de TIPA : azúcar es 1:1.

Según modalidades, cuando el aditivo de molienda es una mezcla de TIPA y DEIPA, la relación en peso es 1:1. Según modalidades, cuando el aditivo de molienda es una mezcla de TIPA y glicerol, o es una mezcla de TIPA y dietilenglicol, o es una mezcla de DEIPA y glicerol, o es una mezcla de DEIPA y dietilenglicol, la relación en peso respectiva es 1:1 o superior, especialmente 9:1 – 1:1.

Modalidades especialmente preferidas de la presente invención son el uso de un aditivo de molienda seleccionado de TIPA, TEA, DEIPA, EDIPA, ácido láctico, ácido malónico, ácido adípico, ácido cítrico, galactosa, glucosa, lactosa, maltosa, sacarosa, fructosa, dietilenglicol, glicerol o mezclas de estos para la molienda en seco de escoria de horno de oxígeno básico. Según modalidades especiales de la presente invención, el aditivo de molienda es TIPA, DEIPA, o es una mezcla de TIPA y DEIPA, o es una mezcla de TIPA y cítrico ácido, o es una mezcla de TIPA y glucosa, o es una mezcla de TIPA y fructosa, o es una mezcla de TIPA y glicerol, o es una mezcla de TIPA y dietilenglicol, o es una mezcla de TIPA y azúcar y glicerol, o es una mezcla de TIPA y azúcar y dietilenglicol, o es una mezcla de TIPA y ácido

carboxílico y glicerol, o es una mezcla de TIPA y ácido carboxílico y dietilenglicol, o es una mezcla de DEIPA y ácido cítrico, o es una mezcla de DEIPA y glucosa, o es una mezcla de DEIPA y fructosa, o es una mezcla de DEIPA y glicerol, o es una mezcla de DEIPA y dietilenglicol, o es una mezcla de DEIPA y azúcar y glicerol, o es una mezcla de DEIPA y azúcar y dietilenglicol, o es una mezcla de DEIPA y ácido carboxílico y glicerol, o es una mezcla de TIPA y ácido carboxílico y dietilenglicol.

Los aditivos de molienda se pueden agregar a la escoria de producción de acero antes y/o durante la molienda en una cantidad total de entre 0,001 y 3 % en peso, preferentemente 0,002 y 1 % en peso, más preferentemente 0,01 y 0,1 % en peso, en cada caso con respecto al peso total en seco de la escoria.

- 10 Un aditivo de molienda de la presente invención puede comprender adicionalmente un antiespumante. Los antiespumantes adecuados se seleccionan de aceites minerales, aceites vegetales o aceites blancos que pueden contener una cera y/o sílice hidrofóbica, siliconas, que pueden modificarse mediante alcoxilación o fluoración, ésteres alquílicos de ácido fosfórico o fosfónico, especialmente fosfato de triisobutilo o fosfato de tributilo, polioles alcoxilados, especialmente dioles etoxilados, antiespumantes basados en ácidos grasos, especialmente monoglicéridos y diglicéridos de ácidos grasos y alcoholes grasos alcoxilados. Un antiespumante especialmente preferido es el fosfato de triisobutilo.

Se prefiere que los productos finos y/o el material en polvo se eliminen de la zona de molienda durante la molienda. Esto aumenta la eficacia de la molienda. Preferentemente, la eliminación se realiza de forma continua, por ejemplo, soplando aire a través de la zona de molienda.

- 20 El método de la presente invención puede comprender adicionalmente una etapa de separación de la escoria molida según el tamaño de partícula. De acuerdo con modalidades, la separación se efectúa a un tamaño de partícula de corte predefinido para recuperar la escoria molida con un tamaño de partícula de al menos el tamaño de partícula de corte predefinido y/o para recuperar la escoria molida con un tamaño de partícula por debajo del tamaño de partícula de corte predefinido. De acuerdo con modalidades adicionales, también es posible separar la escoria molida en fracciones de diferente tamaño de partícula.

De acuerdo con modalidades, la separación se lleva a cabo mediante filtración, tamizado, sedimentación, separación por densidad, tamizado por viento, por ejemplo, en ciclones, y/o centrifugación.

- El método de la presente invención se puede llevar a cabo en un proceso por lotes o en un proceso continuo. Las instalaciones, especialmente trituradoras y molinos, útiles para la práctica de la presente invención no están particularmente limitadas y son conocidas per se. De acuerdo con modalidades, la molienda se lleva a cabo en un molino de atrición o un triturador por compresión, especialmente en un molino de bolas o en un molino de rodillos vertical. Sin embargo, también son adecuados otros tipos de molinos, como por ejemplo molinos de martillos, molinos de guijarros, molinos cónicos, molinos E o

trituradoras de mandíbulas.

De acuerdo con modalidades, la molienda en seco de la escoria de producción de acero se realiza en un molino de bolas con bolas de acero de un diámetro de entre 0,5 y 3 mm. Una relación de peso de escoria : bolas de acero está entre 1:1 y 20:1. El tiempo de molienda en seco puede variar entre 1 minuto y 3 horas, preferentemente entre 5 minutos y 1 hora, especialmente entre 10 y 30 minutos.

En un segundo aspecto, la presente invención también hace referencia a una escoria molida de producción de acero obtenida por molienda en seco de una escoria de producción de acero en presencia de un aditivo de molienda seleccionado del grupo que consiste en alcanolaminas, glicoles, glicerol, azúcares, azúcares ácidos, ácidos carboxílicos o sus sales, superplastificantes, polímeros superabsorbentes o mezclas de estos.

Debe entenderse que todas las características y modalidades descritas anteriormente como preferidas también hacen referencia a la escoria molida de producción de acero.

En algunas modalidades, la presente invención hace referencia entonces a una escoria molida de horno de oxígeno básico obtenida por la molienda en seco de una escoria de horno de oxígeno básico en presencia de un aditivo de molienda seleccionado de TIPA, TEA, DEIPA, EDIPA, ácido láctico, ácido malónico, ácido adípico, ácido cítrico, galactosa, glucosa, lactosa, maltosa, sacarosa, fructosa, dietilenglicol, glicerol o mezclas de estos, preferentemente TIPA, DEIPA, o una mezcla de TIPA y DEIPA, o una mezcla de TIPA y cítrico ácido, o una mezcla de TIPA y glucosa, o una mezcla de TIPA y fructosa, o una mezcla de TIPA y glicerol, o una mezcla de TIPA y dietilenglicol, o una mezcla de TIPA y azúcar y glicerol, o una mezcla de TIPA y azúcar y dietilenglicol, o una mezcla de TIPA y ácido carboxílico y glicerol, o una mezcla de TIPA y ácido carboxílico y dietilenglicol, o una mezcla de DEIPA y ácido cítrico, o una mezcla de DEIPA y glucosa, o una mezcla de DEIPA y fructosa, o una mezcla de DEIPA y glicerol, o una mezcla de DEIPA y dietilenglicol, o una mezcla de DEIPA y azúcar y glicerol, o una mezcla de DEIPA y azúcar y dietilenglicol, o una mezcla de DEIPA y ácido carboxílico y glicerol, o una mezcla de TIPA y ácido carboxílico y dietilenglicol.

De acuerdo con modalidades, la escoria de producción de acero es una escoria de horno de oxígeno básico y el aditivo de molienda es triisopropanolamina (TIPA), dietanolisopropanolamina (DEIPA), etanoldiisopropanolamina (EDIPA), ácido láctico, ácido malónico, ácido adípico, ácido cítrico, galactosa, glucosa, lactosa, maltosa, sacarosa, fructosa, dietilenglicol, glicerol o mezclas de estos.

Se prefiere que la escoria molida de producción de acero obtenida como se explicó anteriormente tenga una superficie Blaine que sea mayor a la escoria de producción de acero antes de la molienda. Específicamente, se aumenta la superficie Blaine en más del 10 %, preferentemente más del 50 %, especialmente más del 100 %.

De acuerdo con modalidades, la escoria molida de producción de acero de la presente invención tiene

una superficie Blaine de 2000 a 12 000 cm²/g, preferentemente 3000 a 10 000 cm²/g, más preferentemente 4000 a 9000 cm²/g, especialmente 6000 a 8000 cm²/g.

De acuerdo con modalidades, la escoria molida de producción de acero se caracteriza por un residuo en un tamiz de 45 µm de no más del 25 % y/o por un residuo en un tamiz de 32 µm de no más del 45 %, preferentemente no más del 35 %.

En un tercer aspecto, la presente invención hace referencia a un material de construcción, especialmente un mortero u hormigón, que comprende una escoria molida de producción de acero como se ha descrito anteriormente.

La escoria molida de producción de acero de la presente invención se usa en el material de construcción como aglutinante, como parte del aglutinante y/o como un árido. Preferentemente, el material de construcción de la presente invención comprende adicionalmente al menos un aglutinante mineral y opcionalmente otros áridos. Preferentemente, el al menos un aglutinante mineral se selecciona del grupo que consiste en cemento, yeso, cal, aglutinantes hidráulicos latentes, puzolanas y geopolímeros. Los cementos pueden ser, en particular, cementos Portland según se describe en la norma EN 197-1, cementos de aluminato de calcio según se describe en la norma EN 14647 y/o cementos de sulfoaluminato de calcio. El término «yeso» pretende abarcar CaSO₄ en diversas formas, en particular CaSO₄ anhidrita, CaSO₄ α-hemihidrato y β- hemihidrato y CaSO₄ dihidrato. El término «cal» pretende abarcar la cal hidráulica natural, la cal formulada, la cal hidráulica y la cal aérea como se describe en la norma EN 459-1:2015. Las puzolanas y los materiales hidráulicos latentes se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en arcilla, arcilla calcinada, especialmente metacaolín, polvo de horno, microsílice, cenizas volantes, vidrio sodo-cálcico, vidrio boro-cálcico, vidrio reciclado, zeolita, ceniza de cascarilla de arroz, aceite quemado esquisto y puzolana natural como piedra pómez y trass. Los geopolímeros son polímeros alúmino-silíceos. Un ejemplo particular de geopolímero es la escoria de horno activada con vidrio soluble.

Los materiales de construcción dentro del presente contexto comprenden opcionalmente áridos adicionales. Los áridos pueden ser cualquier material que no sea reactivo en la reacción de hidratación de los aglutinantes hidráulicos. Los áridos pueden ser cualquier árido usado normalmente para materiales de construcción. Los áridos típicos son, por ejemplo, roca, piedra triturada, grava, arena, especialmente arena de cuarzo, arena de río y/o arena fabricada, hormigón reciclado, vidrio, vidrio expandido, perlas de vidrio huecas, productos vitrocerámicos, roca volcánica, piedra pómez, perlita, vermiculita, desechos de cantera, tierra o arcilla cruda, cocida o fundida, porcelana, abrasivos electrofundidos o sinterizados, soporte de cocción, xerogeles de sílice. Los áridos también pueden ser áridos finos o rellenos como piedra caliza molida, dolomita molida y/u óxido de aluminio molido. Los áridos útiles para la presente invención pueden tener cualquier forma y tamaño típicos de dichos áridos.

Un árido especialmente preferido es la arena. La arena es un material granular natural compuesto de rocas o partículas minerales finamente divididas. Está disponible en varias formas y tamaños. Ejemplos de arenas adecuadas son arena de cuarzo, arena caliza, arena de río o cantos triturados. Las arenas adecuadas se describen, por ejemplo, en las normas ASTM C778 o EN 196-1.

5 Según las modalidades, los áridos también pueden ser uno o más de los siguientes (i) - (v):

(i) materiales de origen biológico, preferentemente de origen vegetal, más preferentemente materiales de fuente biológica de origen vegetal compuestos esencialmente de celulosa y/o lignina, especialmente materiales de fuente biológica seleccionados del grupo que comprende o consiste en cáñamo, lino, paja de cereal, avena, arroz, colza, maíz, sorgo, lino, miscanthus, cáscara de arroz, caña de azúcar, girasol, kenaf, coco, carozo de aceituna, bambú, madera o mezclas de estos. De acuerdo con modalidades, los
10 materiales de origen biológico de origen vegetal tienen una forma definida que se selecciona preferiblemente de fibras, fibrillas, polvo, polvos, virutas, médula, en particular la médula de girasol, maíz, colza y mezclas de estos.

(ii) materiales sintéticos no minerales, preferentemente seleccionados del grupo que comprende o
15 consiste en termoplásticos, plásticos termoestables, elastómeros, cauchos, fibras textiles, materiales plásticos reforzados con fibras de vidrio o de carbono. Los materiales sintéticos no minerales pueden estar rellenos o vacíos.

(iii) los áridos de naturaleza inorgánica procedentes de la deconstrucción de estructuras de ingeniería civil o de edificios, preferentemente seleccionados del grupo que comprende o consiste en residuos de
20 hormigón, mortero, ladrillos, piedra natural, asfalto, azulejos, baldosas, hormigón celular, ladrillo recocado, chatarra.

(iv) los áridos de naturaleza orgánica procedentes del reciclaje de productos industriales, en particular los materiales compuestos de difícil reciclaje, en especial los materiales aislantes reciclados. Los ejemplos especialmente preferidos son poliestirenos, poliuretanos, resinas fenólicas, materiales
25 aislantes de madera y mezclas de estos.

(v) materiales granulares no peligrosos normalmente destinados a vertederos, tales como arenas de fundición usadas, portacatalizadores, soportes de tratamiento de desodorización del proceso Bayer, áridos de clínker, rellenos del tratamiento de lodos de excavación, lodos de aguas residuales, lodos, residuos de papel, cenizas de incineración de papel, cenizas de incineración de residuos domésticos.

30 Lo más preferible es que los áridos se encuentren en forma de partículas.

Opcionalmente, un material de construcción de la presente invención puede comprender adicionalmente al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en plastificantes, superplastificantes, reductores de contracción, incorporadores de aire, agentes desaireantes, estabilizadores, modificadores de viscosidad, reductores de agua, aceleradores, retardadores, agentes resistentes al agua, aditivos que

mejoran la resistencia, fibras, agentes de expansión, antiespumantes, polvos poliméricos redispersables, reductores de cromato, pigmentos y agentes pasivantes del acero.

Un material de construcción de la presente invención puede encontrarse en estado seco. Por lo general, los materiales de construcción secos se encuentran en forma de polvo. Un material de construcción seco puede ser especialmente un mortero seco o un hormigón seco. Los materiales de construcción secos tienen preferentemente un contenido de agua de no más del 5 % en peso, más preferentemente no más del 2 % en peso, especialmente no más del 1 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de aglutinante presente en el material de construcción seco.

Un material de construcción de la presente invención también puede estar en estado húmedo. Normalmente, los materiales de construcción húmedos se encuentran en forma de suspensiones en agua. Un material de construcción húmedo puede ser especialmente un mortero seco o un hormigón seco mezclado con agua. Los materiales de construcción húmedos tienen preferentemente una relación de masa de agua : aglutinante mineral entre 0,1 y 0,8, preferentemente entre 0,25 y 0,6, especialmente entre 0,3 y 0,5.

Un material de construcción de la presente invención también puede estar en estado endurecido. El endurecimiento de un material de construcción seco de la presente invención comienza cuando se agrega agua. Al endurecerse, el material de construcción alcanza su resistencia final. Un material de construcción endurecido puede tener cualquier forma deseada. Un material de construcción endurecido puede ser un edificio o parte de un edificio.

Especialmente, un material de construcción puede ser un hormigón seco o un mortero seco.

Un material de construcción de la presente invención comprende o consiste en (en cada caso con respecto a la masa seca total del material de construcción):

- a) 1 a 99 % en peso de una escoria molida de producción de acero como se describe anteriormente;
- b) 1 a 99 % en peso de al menos un aglutinante mineral, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en cemento, yeso, cal, aglutinantes hidráulicos latentes, puzolanas y geopolímeros;
- c) opcionalmente 15 a 85 % en peso de áridos;
- d) opcionalmente 0,1 a 10 % en peso de aditivos adicionales; y
- e) opcionalmente agua en una cantidad como para lograr una relación de masa de agua : aglutinante mineral entre 0,1 y 0,8, preferentemente entre 0,25 y 0,6, especialmente entre 0,3 y 0,5.

De acuerdo con modalidades, un material de construcción de la presente invención comprende:

- a) 5 a 75 % en peso, preferentemente 6 a 20 % en peso o 25 a 75 % en peso de una escoria molida de producción de acero como se describe anteriormente;
- b) 1 a 75 % en peso, preferentemente 5 a 50 % en peso de al menos un aglutinante mineral, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en cemento, yeso, cal, aglutinantes hidráulicos

latentes, puzolanas y geopolímeros;

c) 15 a 85 % en peso de áridos;

d) opcionalmente 0,1 a 10 % en peso de aditivos adicionales; y

5 e) opcionalmente agua en una cantidad como para lograr una relación de masa de agua : aglutinante mineral entre 0,1 y 0,8, preferentemente entre 0,25 y 0,6, especialmente entre 0,3 y 0,5.

De acuerdo con modalidades adicionales, un material de construcción de la presente invención consiste en:

a) 5 a 75 % en peso, preferentemente 6 a 20 % en peso o 25 a 75 % en peso de una escoria molida de producción de acero como se describe anteriormente;

10 b) 1 a 75 % en peso, preferentemente 5 a 50 % en peso de al menos un aglutinante mineral, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en cemento, yeso, cal, aglutinantes hidráulicos latentes, puzolanas y geopolímeros;

c) 15 a 85 % en peso de áridos;

d) opcionalmente 0,1 a 10 % en peso de aditivos adicionales; y

15 e) opcionalmente agua en una cantidad como para lograr una relación de masa de agua : aglutinante mineral entre 0,1 y 0,8, preferentemente entre 0,25 y 0,6, especialmente entre 0,3 y 0,5.

De acuerdo con modalidades adicionales, un material de construcción de la presente invención comprende:

20 a) 5 a 75 % en peso, preferentemente 6 a 20 % en peso o 25 a 75 % en peso de una escoria molida de oxígeno básico como se describe anteriormente;

b) 1 a 75 % en peso, preferentemente 5 a 50 % en peso de cemento Portland;

c) 15 a 85 % en peso de áridos;

d) opcionalmente 0,1 a 10 % en peso de aditivos adicionales; y

25 e) opcionalmente agua en una cantidad como para lograr una relación de masa de agua : aglutinante mineral entre 0,1 y 0,8, preferentemente entre 0,25 y 0,6, especialmente entre 0,3 y 0,5.

De acuerdo con modalidades, un material de construcción de la presente invención comprende o consiste en (con respecto a la masa seca total del material de construcción a menos que se indique lo contrario):

a) 0,9901 a 99 % en peso de una escoria molida de producción de acero;

30 a1) 0,001 a 3 % en peso, preferentemente 0,002 a 1 % en peso, más preferentemente 0,01 a 0,1 % en peso, con respecto al peso seco total de la escoria, de al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en alcanolaminas, glicoles, glicerol, azúcares, azúcares ácidos, ácidos carboxílicos o sus sales, superplastificantes y polímeros superabsorbentes;

b) 0,9901 a 99 % en peso de al menos un aglutinante mineral, preferentemente seleccionado del grupo

que consiste en cemento, yeso, cal, aglutinantes hidráulicos latentes, puzolanas y geopolímeros;

c) opcionalmente 15 a 85 % en peso de áridos;

d) opcionalmente 0,1 a 10 % en peso de aditivos adicionales; y

e) opcionalmente agua en una cantidad como para lograr una relación de masa de agua : aglutinante mineral entre 0,1 y 0,8, preferentemente entre 0,25 y 0,6, especialmente entre 0,3 y 0,5.

Todas las modalidades descritas anteriormente también se aplican a esta modalidad. Especialmente, la escoria molida de producción de acero es como se describe anteriormente y el al menos un aditivo se selecciona de triisopropanolamina (TIPA), trietanolamina (TEA), dietanolisopropanolamina (DEIPA), etanoldiisopropanolamina (EDIPA), o mezclas de al menos uno de TIPA, TEA, DEIPA y EDIPA con al menos uno de dietilenglicol, glicerol, ácido carboxílico y azúcar, preferentemente TIPA, TEA, DEIPA, EDIPA, ácido láctico, ácido malónico, ácido adípico, ácido cítrico, galactosa, glucosa, lactosa, maltosa, sacarosa, fructosa, dietilenglicol, glicerol o mezclas de estos, más preferentemente TIPA, DEIPA, o una mezcla de TIPA y DEIPA, o una mezcla de TIPA y ácido cítrico, o una mezcla de TIPA y glucosa, o una mezcla de TIPA y fructosa, o una mezcla de TIPA y glicerol, o una mezcla de TIPA y dietilenglicol, o una mezcla de TIPA y azúcar y glicerol, o una mezcla de TIPA y azúcar y dietilenglicol, o una mezcla de TIPA y ácido carboxílico y glicerol, o una mezcla de TIPA y ácido carboxílico y dietilenglicol, o una mezcla de DEIPA y ácido cítrico, o una mezcla de DEIPA y glucosa, o una mezcla de DEIPA y fructosa, o una mezcla de DEIPA y glicerol, o una mezcla de DEIPA y dietilenglicol, o una mezcla de DEIPA y azúcar y glicerol, o una mezcla de DEIPA y azúcar y dietilenglicol, o una mezcla de DEIPA y ácido carboxílico y glicerol, o una mezcla de TIPA y ácido carboxílico y dietilenglicol.

En un cuarto aspecto, la presente invención hace referencia a un método para aumentar la eficacia de la molienda en seco de la escoria de producción de acero, caracterizado por que la escoria de producción de acero es molida en seco junto con un aditivo se selecciona de triisopropanolamina (TIPA), trietanolamina (TEA), dietanolisopropanolamina (DEIPA), etanoldiisopropanolamina (EDIPA), o mezclas de al menos uno de TIPA, TEA, DEIPA y EDIPA con al menos uno de dietilenglicol, glicerol, ácido carboxílico y azúcar, preferentemente TIPA, TEA, DEIPA, EDIPA, ácido láctico, ácido malónico, ácido adípico, ácido cítrico, galactosa, glucosa, lactosa, maltosa, sacarosa, fructosa, dietilenglicol, glicerol o mezclas de estos, más preferentemente TIPA, DEIPA, o una mezcla de TIPA y DEIPA, o una mezcla de TIPA y ácido cítrico, o una mezcla de TIPA y glucosa, o una mezcla de TIPA y fructosa, o una mezcla de TIPA y glicerol, o una mezcla de TIPA y dietilenglicol, o una mezcla de TIPA y azúcar y glicerol, o una mezcla de TIPA y azúcar y dietilenglicol, o una mezcla de TIPA y ácido carboxílico y glicerol, o una mezcla de TIPA y ácido carboxílico y dietilenglicol, o una mezcla de DEIPA y ácido cítrico, o una mezcla de DEIPA y glucosa, o una mezcla de DEIPA y fructosa, o una mezcla de DEIPA y glicerol, o una mezcla de DEIPA y dietilenglicol, o una mezcla de DEIPA y azúcar y glicerol, o una mezcla de DEIPA y azúcar

y dietilenglicol, o una mezcla de DEIPA y ácido carboxílico y glicerol, o una mezcla de TIPA y ácido carboxílico y dietilenglicol, y por que el aditivo se agrega a la escoria antes y/o durante la molienda.

Un aumento en la eficacia de la molienda en seco es, por ejemplo, necesitar un tiempo de molienda más corto para obtener una superficie Blaine dada de la escoria molida o lograr una mayor superficie Blaine para un tiempo de molienda dado. La superficie Blaine se puede medir como se describe anteriormente.

Un aumento en la eficacia de la molienda en seco, por ejemplo, también es una menor cantidad de material adherido a partes del molino durante y después de la molienda.

Por lo tanto, la presente invención hace referencia a un método para aumentar la eficacia de la molienda en seco de la escoria de producción de acero, comprendiendo dicho método las etapas de

- (i) proporcionar una escoria de producción de acero,
- (ii) proporcionar un aditivo que se selecciona de triisopropanolamina (TIPA), trietanolamina (TEA), dietanolisopropanolamina (DEIPA), etanoldiisopropanolamina (EDIPA), o mezclas de al menos uno de TIPA, TEA, DEIPA y EDIPA con al menos uno de dietilenglicol, glicerol, ácido carboxílico y azúcar, preferentemente TIPA, TEA, DEIPA, EDIPA, ácido láctico, ácido malónico, ácido adípico, ácido cítrico, galactosa, glucosa, lactosa, maltosa, sacarosa, fructosa, dietilenglicol, glicerol o mezclas de estos, más preferentemente TIPA, DEIPA, o una mezcla de TIPA y DEIPA, o una mezcla de TIPA y ácido cítrico, o una mezcla de TIPA y glucosa, o una mezcla de TIPA y fructosa, o una mezcla de TIPA y glicerol, o una mezcla de TIPA y dietilenglicol, o una mezcla de TIPA y azúcar y glicerol, o una mezcla de TIPA y azúcar y dietilenglicol, o una mezcla de TIPA y ácido carboxílico y glicerol, o una mezcla de TIPA y ácido carboxílico y dietilenglicol, o una mezcla de DEIPA y ácido cítrico, o una mezcla de DEIPA y glucosa, o una mezcla de DEIPA y fructosa, o una mezcla de DEIPA y glicerol, o una mezcla de DEIPA y dietilenglicol, o una mezcla de DEIPA y azúcar y glicerol, o una mezcla de DEIPA y azúcar y dietilenglicol, o una mezcla de DEIPA y ácido carboxílico y glicerol, o una mezcla de TIPA y ácido carboxílico y dietilenglicol,

- (iii) moler en seco dicha escoria de producción de acero, y
- (iv) entremezclar dicho aditivo con dicha escoria de producción de acero antes y/o durante la etapa (iii).

Todas las características y modalidades descritas anteriormente también se aplican a este aspecto.

En un quinto aspecto, la presente invención hace referencia a un método para aumentar la resistencia temprana de un material de construcción que comprende una escoria molida de producción de acero,

caracterizado por que se agrega un aditivo a una escoria de producción de acero antes y/o durante la molienda de dicha escoria de producción de acero y caracterizado por que el aditivo se selecciona de triisopropanolamina (TIPA), trietanolamina (TEA), dietanolisopropanolamina (DEIPA), etanoldiisopropanolamina (EDIPA), o mezclas de al menos uno de TIPA, TEA, DEIPA y EDIPA con al menos uno de dietilenglicol, glicerol, ácido carboxílico y azúcar, preferentemente TIPA, TEA, DEIPA,

EDIPA, ácido láctico, ácido malónico, ácido adípico, ácido cítrico, galactosa, glucosa, lactosa, maltosa, sacarosa, fructosa, dietilenglicol, glicerol o mezclas de estos, más preferentemente TIPA, DEIPA, o una mezcla de TIPA y DEIPA, o una mezcla de TIPA y ácido cítrico, o una mezcla de TIPA y glucosa, o una mezcla de TIPA y fructosa, o una mezcla de TIPA y glicerol, o una mezcla de TIPA y dietilenglicol, o una mezcla de TIPA y azúcar y glicerol, o una mezcla de TIPA y azúcar y dietilenglicol, o una mezcla de TIPA y ácido carboxílico y glicerol, o una mezcla de TIPA y ácido carboxílico y dietilenglicol, o una mezcla de DEIPA y ácido cítrico, o una mezcla de DEIPA y glucosa, o una mezcla de DEIPA y fructosa, o una mezcla de DEIPA y glicerol, o una mezcla de DEIPA y dietilenglicol, o una mezcla de DEIPA y azúcar y glicerol, o una mezcla de DEIPA y azúcar y dietilenglicol, o una mezcla de DEIPA y ácido carboxílico y glicerol, o una mezcla de TIPA y ácido carboxílico y dietilenglicol. No hay etapa de extracción completa del aditivo de molienda de la escoria molida de producción de acero después de la molienda en seco.

La resistencia temprana se relaciona con la resistencia a la compresión y/o la resistencia a la flexión de un material de construcción después de endurecerse durante no más de 7 días, preferentemente después de endurecerse durante 7 días. La resistencia a la compresión se puede medir según la norma EN 12190 en prismas de 4 x 4 x 16 cm. La resistencia a la flexión se puede medir según la norma EN 196-1 en prismas de 40 x 40 x 160 mm.

En particular, se mejora la resistencia temprana de un material de construcción que comprende una escoria molida de producción de acero de la presente invención con respecto al mismo material de construcción pero que comprende una escoria molida de producción de acero con la misma superficie Blaine y/o tamaño de partícula y triturada sin la adición de un aditivo de la presente invención.

Por lo tanto, la presente invención hace referencia a un método para aumentar la resistencia temprana de un material cementoso que comprende una escoria molida de producción de acero, comprendiendo dicho método las etapas de:

- (i) proporcionar una escoria molida de producción de acero,
- (ii) entremezclar dicha escoria molida de producción de acero con al menos un aglutinante mineral,
- (iii) opcionalmente entremezclar la mezcla obtenida en la etapa (ii) con áridos y otros aditivos, y
- (iv) opcionalmente entremezclar la mezcla obtenida en la etapa (ii) o (iii) con agua.

Todas las características y modalidades descritas anteriormente también se aplican a este aspecto.

De acuerdo con modalidades particulares, el método se caracteriza por que la escoria molida de producción de acero comprende un aditivo que se selecciona de triisopropanolamina (TIPA), trietanolamina (TEA), dietanolisopropanolamina (DEIPA), etanoldiisopropanolamina (EDIPA), o mezclas de al menos uno de TIPA, TEA, DEIPA y EDIPA con al menos uno de dietilenglicol, glicerol, ácido carboxílico y azúcar, preferentemente TIPA, TEA, DEIPA, EDIPA, ácido láctico, ácido malónico, ácido adípico, ácido cítrico, galactosa, glucosa, lactosa, maltosa, sacarosa, fructosa, dietilenglicol, glicerol o

mezclas de estos, más preferentemente TIPA, DEIPA, o una mezcla de TIPA y DEIPA, o una mezcla de TIPA y ácido cítrico, o una mezcla de TIPA y glucosa, o una mezcla de TIPA y fructosa, o una mezcla de TIPA y glicerol, o una mezcla de TIPA y dietilenglicol, o una mezcla de TIPA y azúcar y glicerol, o una mezcla de TIPA y azúcar y dietilenglicol, o una mezcla de TIPA y ácido carboxílico y glicerol, o una mezcla de TIPA y ácido carboxílico y dietilenglicol, o una mezcla de DEIPA y ácido cítrico, o una mezcla de DEIPA y glucosa, o una mezcla de DEIPA y fructosa, o una mezcla de DEIPA y glicerol, o una mezcla de DEIPA y dietilenglicol, o una mezcla de DEIPA y azúcar y glicerol, o una mezcla de DEIPA y azúcar y dietilenglicol, o una mezcla de DEIPA y ácido carboxílico y glicerol, o una mezcla de TIPA y ácido carboxílico y dietilenglicol, agregándose este aditivo a dicha escoria de producción de acero antes y/o durante la molienda de dicha escoria de producción de acero.

Los siguientes ejemplos proporcionarán al experto en la técnica detalles y modalidades adicionales de la presente invención.

15 Ejemplos

A continuación, la tabla 1 muestra una visión general de las materias primas utilizadas.

Tabla 1: materias primas

Escoria BOF	Escoria de horno de oxígeno básico con una superficie Blaine inicial de 1410 g/cm ² 56 % retenida en tamiz de 45 µm; 68 % retenida en tamiz de 32 µm
TIPA	Triisopropanolamina (1,1',1"-nitrilotris(propan-2-ol)), Sigma-Aldrich, 95 % de pureza
TEA	Trietanolamina, Sigma-Aldrich, >99 % de pureza
DEIPA	Dietanolisopropanolamina, Sigma-Aldrich, 94 % de pureza
EDIPA	Etanoldiisopropanolamina, 95 % de pureza
Ácido poliaspártico	Baypure
Ácido láctico	Sigma-Aldrich, >98 % de pureza
Ácido malónico	Sigma-Aldrich, 99 % de pureza
Ácido adípico	Sigma-Aldrich, 99 % de pureza
Ácido cítrico	Sigma-Aldrich, 99 % de pureza
Lactato de calcio	Como pentahidrato, Sigma-Aldrich
Fructosa	D-(-)-fructosa, Sigma-Aldrich, >99 % de pureza

Glucosa	D-(+)-Glucosa, Sigma-Aldrich, >99,5 % de pureza
GLY	Glicerol, Sigma-Aldrich, >99,0 % de pureza
DEG	Dietilenglicol, Sigma-Aldrich, >99,0 % de pureza
TiBp	Fosfato de triisobutilo, Sigma-Aldrich, >99,0 % de pureza

La medición de la superficie Blaine se llevó a cabo de acuerdo con la norma NF EN 196-6.

El análisis de tamiz se llevó a cabo de acuerdo con la norma ASTM C136/C136M.

La determinación de la cantidad de material adherido a las bolas y al recipiente se determinó mediante pesaje.

La resistencia a la compresión se midió de acuerdo con EN 12190 en prismas de 4 x 4 x 16 cm después de 7 días de curado a 23 °C/50 % de humedad relativa de una mezcla compuesta por un 90 % en peso de escoria BOF molida según el ejemplo respectivo, un 10 % en peso de cal aérea hidratada y mezclada con agua en una relación en peso de agua:polvo de 0,36.

Ejemplo 1

Se calentaron 90 g de escoria BOF a 100°C y luego se cargaron en un molino de bolas. Luego se añadieron 260 g de bolas de acero (el recipiente y las bolas se precalentaron a 100°C). Luego se agregaron los aditivos de molienda respectivos como se muestra en la siguiente tabla 2 en una cantidad de 0,015 % en peso con respecto al peso de la escoria BOF. Todos los aditivos de molienda se diluyeron con agua antes de la adición en una cantidad como para introducir 0,06 % en peso de agua con respecto a la escoria BOF. En caso de que se usara una mezcla de dos aditivos de molienda, cada uno de los aditivos de molienda se introdujo en una cantidad de 0,015 % en peso con respecto al peso de la escoria BOF y la mezcla se diluyó en agua antes de la adición en una cantidad como para introducir 0,06 % en peso de agua con respecto a la escoria BOF.

Luego se efectuó la molienda durante 5 minutos. Pasado este tiempo, se tomó una muestra para el análisis de superficie Blaine y se continuó la molienda durante otros 5 minutos. Después del tiempo total de molienda de 10 minutos, se midió la superficie Blaine de la escoria resultante y se determinó la cantidad de material adherido a las bolas y al recipiente.

A continuación, la tabla 2 ofrece una visión general de los resultados. El Ejemplo 1 es un ejemplo comparativo y no conforme a la invención. Los Ejemplos 2 a 13 son conformes a la presente invención.

Tabla 2: Resultados

	1	2	3	4	5	6	7	8
--	---	---	---	---	---	---	---	---

Tipo de aditivo de molienda	Ninguna	TIPA	TEA	DEIPA	EDIPA	Ácido poliaspártico	Ácido láctico	Ácido adípico
Blaine a 5 min [g/cm ²]	2050	2250	2340	2900	2250	2220	2320	2160
Blaine a 10 min [g/cm ²]	2470	2630	2630	3220	2640	2630	2770	2700
Residuo en tamiz de 45 µm [%]	22	21	15	13	13	14	16	22
Residuo en tamiz de 32 µm [%]	48	42	37	29	40	32	37	37
Material adherido* ¹ [%]	14	11	10	4	10	8	5	5
Resistencia a la compresión [MPa]	0,7	9,7	n.m.	7,6	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.

*¹ suma de material adherido a las bolas y al recipiente con respecto a la escoria BOF total introducida
n. m.: no medido

Tabla 2, continuación

	9	10	11	12	13
Tipo de aditivo de molienda	Ácido malónico	Lactato de calcio	TIPA y glucosa	TIPA y fructosa	TIPA y Ácido cítrico
Blaine a 5 min [g/cm ²]	2390	2480	2630	2520	2520
Blaine a 10 min [g/cm ²]	2710	2670	2850	2950	3170
Residuo en tamiz de 45 µm [%]	19	16	22	18	18

Residuo en tamiz de 32 μ m [%]	40	41	38	35	38
Material adherido* ¹ [%]	7	4	8	5	4

*¹ suma de material adherido a las bolas y al recipiente con respecto a la escoria BOF total introducida

Como puede verse a partir de los resultados anteriores, la adición de un aditivo durante la molienda en seco de la escoria de oxígeno básico conduce a una mayor superficie Blaine que se puede obtener después de 5 minutos o después de 10 minutos de molienda. Esto significa que la eficacia de molienda es mayor con el aditivo de molienda respectivo agregado. Se puede obtener una superficie Blaine mayor dentro del mismo tiempo de molienda o se necesita menos tiempo para moler la escoria BOF hasta una superficie Blaine deseada.

A partir de los resultados anteriores también se puede observar que el uso inventivo de aditivos de molienda durante la molienda conduce a una escoria BOF molida que comprende partículas más finas. Lo que significa que se reduce el tamaño total de las partículas. Esto es evidente debido a que se retiene una menor cantidad de partículas en un tamiz de 45 μ m o 32 μ m en el caso en que la molienda se llevó a cabo con el aditivo en comparación con el caso en que no se agregó ningún aditivo.

Por último, a partir de los resultados anteriores se puede observar que el uso inventivo de aditivos de molienda conduce a una menor cantidad de material molido adherido a las bolas y al recipiente del molino de bolas. Esto también es una indicación de una mayor eficacia de molienda.

Ejemplo 2

El Ejemplo 2 se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 1. Excepto que el tipo de aditivos de molienda y las cantidades de estos se usaron como se indica en la tabla 3 a continuación. Los Ejemplos 14 a 42 son conformes a la presente invención.

Tabla 3: Resultados

	14	15	16	17
Tipo de aditivo de molienda	TIPA Y DEIPA (25:75 % en peso)	TIPA Y DEIPA (50:50 % en peso)	TIPA Y DEIPA (75:25 % en peso)	TIPA Y DEIPA (75:25 % en peso)
Cantidad total	0,015	0,015	0,015	0,075

de aditivo de molienda agregado* ¹				
Blaine a 5 min [g/cm ²]	2260	2310	2520	3170
Blaine a 10 min [g/cm ²]	2920	2830	3030	3400
Residuo en tamiz de 45 µm [%]	14	5	6	8
Residuo en tamiz de 32 µm [%]	34	39	33	24
Material adherido* ² [%]	2,5	1,9	2	0,9
Resistencia a la compresión [MPa]	6,5	6,1	6,5	8,9

*¹ en % en peso con respecto al peso de la escoria BOF

*² suma de material adherido a las bolas y al recipiente con respecto a la escoria BOF total introducida

Tabla 3, continuación

	18	19	20	21
Tipo de aditivo de molienda	TIPA y GLY (50:50 % en peso)	DEIPA y GLY (50:50 % en peso)	TIPA y DEG (50:50 % en peso)	DEIPA y DEG (50:50 % en peso)
Cantidad total de aditivo de molienda agregado* ¹	0,015	0,015	0,015	0,015
Blaine a 5 min [g/cm ²]	2320	2470	2370	2390
Blaine a 10 min	3020	2470	2370	2390

[g/cm ²]				
Residuo en tamiz de 45 µm [%]	12	14	13	4
Residuo en tamiz de 32 µm [%]	39	30	32	30
Material adherido* ² [%]	1,6	1,6	1,9	1,8
Resistencia a la compresión [MPa]	6,8	7,1	6,6	6,5

*¹ en % en peso con respecto al peso de la escoria BOF

*² suma de material adherido a las bolas y al recipiente con respecto a la escoria BOF total introducida

Tabla 3, continuación

	22	23	24	25
Tipo de aditivo de molienda	TIPA y DEG (80:20 % en peso)	TIPA y DEG (30:70 % en peso)	DEIPA y DEG (60:40 % en peso)	DEIPA y DEG (33:66 % en peso)
Cantidad total de aditivo de molienda agregado* ¹	0,075	0,075	0,1	0,1
Blaine a 5 min [g/cm ²]	2970	2750	3420	2860
Blaine a 10 min [g/cm ²]	3250	3250	3540	3390
Residuo en tamiz de 45 µm [%]	6	10	4	15
Residuo en tamiz de 32 µm	22	25	22	20

[%]				
Material adherido* ² [%]	0,9	1,3	0,7	0,8
Resistencia a la compresión [MPa]	10	6,9	10,6	10,5

*¹ en % en peso con respecto al peso de la escoria BOF

*² suma de material adherido a las bolas y al recipiente con respecto a la escoria BOF total introducida

Tabla 3, continuación

	26	27	28	29
Tipo de aditivo de molienda	TIPA y GLY (60:40 % en peso)	TIPA y GLY (14:86 % en peso)	DEIPA y GLY (60:40 % en peso)	DEIPA y GLY (33:66 % en peso)
Cantidad total de aditivo de molienda agregado* ¹	0,1	0,1	0,1	0,1
Blaine a 5 min [g/cm ²]	3090	2760	3170	2930
Blaine a 10 min [g/cm ²]	3380	3250	3390	3410
Residuo en tamiz de 45 µm [%]	6	10	6	15
Residuo en tamiz de 32 µm [%]	20	28	20	24
Material adherido* ² [%]	0,8	1,3	1,0	1,5
Resistencia a la compresión [MPa]	10,0	10,1	11,4	10,2

5 *¹ en % en peso con respecto al peso de la escoria BOF

*2 suma de material adherido a las bolas y al recipiente con respecto a la escoria BOF total introducida

Tabla 3, continuación

	30	31	32	33	34
Tipo de aditivo de molienda	TIPA	TIPA	DEIPA	DEIPA	TEA
Cantidad total de aditivo de molienda agregado* ¹	0,1	0,15	0,1	0,15	0,06
Blaine a 5 min [g/cm ²]	3390	3310	3540	3580	n.m.
Blaine a 10 min [g/cm ²]	3600	3900	3370	3910	2720
Residuo en tamiz de 45 µm [%]	7	5	6	11	25
Residuo en tamiz de 32 µm [%]	24	21	25	22	36
Material adherido* ² [%]	0,7	0,6	0,9	0,7	2,1
Resistencia a la compresión [MPa]	9,9	15,9	10,6	12,3	4

*1 en % en peso con respecto al peso de la escoria BOF

5 *2 suma de material adherido a las bolas y al recipiente con respecto a la escoria BOF total introducida
n. m.: no medido

Tabla 3, continuación

	35	36	37	39
Tipo de aditivo de molienda	DEIPA + glucosa (50:50 % en peso)	DEIPA + ácido cítrico (50:50 %)	TIPA + glucosa + DEG (13:13:74 % en	TIPA + ácido cítrico + DEG (13:13:74 %

		en peso)	peso)	en peso)
Cantidad total de aditivo de molienda agregado* ¹	0,06	0,06	0,12	0,12
Blaine a 5 min [g/cm ²]	2520	2330	2860	2790
Blaine a 10 min [g/cm ²]	3010	3080	3300	3300
Residuo en tamiz de 45 µm [%]	17	19	18	17
Residuo en tamiz de 32 µm [%]	32	31	29	26
Material adherido* ² [%]	1,7	1,3	0,9	1,0
Resistencia a la compresión [MPa]	8,6	8,6	n.m.	n.m.

*¹ en % en peso con respecto al peso de la escoria BOF

*² suma de material adherido a las bolas y al recipiente con respecto a la escoria BOF total introducida

n. m.: no medido

5 *Tabla 3, continuación*

	40	41	42
Tipo de aditivo de molienda	DEIPA + fructosa + GLY (30:30:40 % en peso)	TIPA + DEG + TiBp (49,8:49,8:0,4 % en peso)	DEIPA + DEG + TiBp (24,9:74,7:0,4 % en peso)
Cantidad total de aditivo de molienda agregado* ¹	0,1	0,12	0,12

Blaine a 5 min [g/cm ²]	2780	3330	2950
Blaine a 10 min [g/cm ²]	3310	3620	3500
Residuo en tamiz de 45 µm [%]	20	15	15
Residuo en tamiz de 32 µm [%]	26	24	24
Material adherido* ² [%]	1,5	0,6	1,0
Resistencia a la compresión [MPa]	n.m.	8,2	8,9

*¹ en % en peso con respecto al peso de la escoria BOF

*² suma de material adherido a las bolas y al recipiente con respecto a la escoria BOF total introducida

n. m.: no medido