

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología de  
Materiales

---

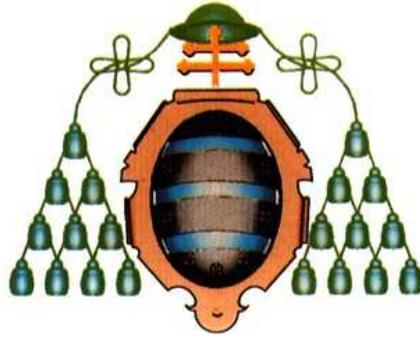
**Valorización de la Escoria LD como Árido en  
Hormigones y Ladrillos Cerámicos: Estabilización de  
la Cal Libre con Cenizas Volantes**

---

TESIS DOCTORAL

CRISTINA LAUSÍN GONZÁLEZ

MARZO 2014



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología de  
Materiales

---

**Valorización de la Escoria LD como Árido en  
Hormigones y Ladrillos Cerámicos: Estabilización de  
la Cal Libre con Cenizas Volantes**

---

TESIS DOCTORAL

Director:  
Francisco Blanco Álvarez

## RESUMEN

La escoria de acería LD es un residuo inerte que se genera en grandes cantidades en la siderurgia, concretamente en el convertidor BOF durante el proceso de transformación del arrabio en acero. La escoria de acería LD se caracteriza por ser un árido limpio, denso, anguloso y de gran dureza, pero inestable debido a su alto contenido en cal libre.

Su contenido en cal libre le confiere la clasificación de material inestable ya que, al entrar en contacto con el agua o la humedad ambiental, la cal libre se hidrata dando lugar a la formación de portlandita, compuesto de mayor volumen. Esta transformación genera fenómenos de expansión que pueden ocasionar la aparición de grietas en los productos en los que se haya empleado la escoria LD como árido. De igual forma, la portlandita, al entrar en contacto con el CO<sub>2</sub> ambiental se carbonata, dando lugar a la formación de calcita, compuesto de mayor volumen que también podría generar grietas en el producto final.

A lo largo de los años se han desarrollado numerosas investigaciones para la valorización externa de la escoria de acería LD pero, debido a su inestabilidad, la mayoría de ellas no han sido posibles, por lo que la escoria LD es enviada principalmente a vertederos.

En el desarrollo de esta Tesis, se ha estudiado la viabilidad del uso directo de la escoria LD como árido en la fabricación de hormigón y de piezas cerámicas. Se ha desarrollado, también, un proceso para la estabilización de la cal libre presente en la escoria LD mediante su reacción, a alta temperatura, con cenizas volantes de las centrales termoeléctricas, residuo puzolánico altamente reactivo y económico.

Los resultados obtenidos muestran que el uso directo de la escoria LD como árido tanto en hormigón como en ladrillos cerámicos no es posible debido a la aparición de grietas y eflorescencias/caliches respectivamente, consecuencia de la cal libre de la escoria LD. En el proceso de estabilización de la cal libre presente en la escoria LD por inyección de cenizas volantes, se ha obtenido un árido con un contenido en cal libre inferior al 1% debido a la formación de la gehlenita por la combinación de la cal libre de la escoria LD con la sílice y alúmina de las cenizas volantes.

## *ABSTRACT*

LD steel slag is an inert by-product generated in large quantities in the steel industry, particularly in the BOF converter during the transformation of pig iron into steel. The LD steel slag is characterized for being a clean, dense, angular and very hard aggregate, but unstable due to its high content on free lime.

Due to its free lime content, LD steel slag is classified as an unstable material because, in contact with ambient or moisture water, the free lime is hydrated resulting in formation of portlandite, compound with greater volume. This transformation generates an expansion phenomenon that can cause the appearance of cracks in the products made using LD slag as aggregate. Similarly, portlandite in contact with ambient CO<sub>2</sub> gets carbonated, resulting in the formation of calcite, compound with greater volume which could also produce cracks in the final product.

Throughout the years, there have been numerous investigations for external valorization of LD steel slag but, due to its instability, most of them have not been empowered, so LD slag is mainly sent to the landfills for storage.

In this Thesis, the feasibility of direct use of LD slag as aggregate in the production of concrete and ceramic bricks has been studied. It has been also developed a process for the stabilization of the free lime present in the LD slag by reaction at high temperature with fly ashes from power plants, a pozzolanic by-product highly reactive and economic.

The results obtained show that the direct use of the LD slag as aggregate in concrete and ceramic bricks is not possible, due to the appearance of cracks and efflorescence/caliches in the final products, respectively. In the stabilization process of LD slag free lime by fly ashes injection, an arid with a free lime content less than 1% was obtained, due to formation of gehlenite by the combination of LD slag free lime with the alumina and silica of the fly ashes.

## ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción y Objetivos.....	1
1.1 Introducción.....	3
1.1.1 Residuos generados en la ruta integral de fabricación del acero.....	6
1.3 Objetivo.....	7
Capítulo 2. Generación y Propiedades de la Escoria LD.....	9
2.1 Introducción.....	11
2.2 Residuos generados en el proceso siderúrgico.....	11
2.2.1 Baterías de Cok.....	13
2.2.2 Sínter.....	13
2.2.3 Horno Alto.....	13
2.2.4 Convertidor.....	14
2.2.5 Metalurgia secundaria y colada continua.....	15
2.2.6 Laminación en caliente.....	15
2.2.7 Laminación en frío.....	15
2.3 Generación de la Escoria LD.....	16
2.3.1 Introducción.....	16
2.3.2 Proceso de generación de la escoria LD.....	17
2.4 Propiedades de la Escoria LD.....	19
2.4.1 Introducción.....	19
2.4.2 Propiedades Físicas.....	20
2.4.3 Composición química y mineralógica.....	21
2.5 Procesado de la Escoria LD.....	23
2.5 Conclusiones.....	25

Capítulo 3. Vías de valorización de la escoria LD.....	27
3.1 Introducción.....	29
3.2 Reciclado de la escoria LD como árido .....	31
3.2.1 El sector de los áridos.....	32
3.2.2 Limitaciones para la valorización de la escoria LD como árido.....	37
3.2.3 Investigaciones desarrolladas.....	39
3.2.4 Conclusiones.....	49
3.3 Reciclado interno de la escoria LD.....	50
3.4 Otras vías de reciclado de la escoria LD.....	51
3.4.1 Escoria LD en la fabricación de cemento.....	51
3.4.2 Tratamiento de aguas residuales.....	57
3.4.3 Fertilizantes.....	59
3.4.4 Captura de CO <sub>2</sub> .....	61
3.5 Conclusiones.....	63
Capítulo 4. Tratamientos de le Escoria LD.....	65
4.1 Introducción.....	67
4.2 Tratamientos físicos.....	69
4.2.1 Trituración.....	69
4.2.2 Cribado.....	69
4.2.3 Separación magnética.....	70
4.2.4 Molienda.....	70
4.2.5 Conclusiones.....	71
4.3 Tratamientos químicos.....	71
4.3.1 Tratamientos en frío.....	72
4.3.1.1 Maduración.....	72
4.3.1.2 Carbonatación.....	76
4.3.2 Tratamientos en caliente.....	78
4.3.2.1 Granulación.....	79
4.3.2.2 Inyección de sílice.....	85

4.3.2.3	Reducción y separación del hierro metal.....	87
4.4	Conclusiones.....	92
Capítulo 5. Caracterización de le Escoria LD.....		95
5.1	Introducción.....	97
5.2	Descripción de las técnicas analíticas.....	97
5.2.1	Fluorescencia de rayos X.....	97
5.2.2	Difracción de rayos X.....	99
5.2.3	Complexometría.....	101
5.2.4	Termogravimetría y análisis térmico diferencial.....	102
5.3	Caracterización de la escoria LD.....	104
5.3.1	Composición química de las escorias LD .....	104
5.3.2	Análisis mineralógico de las escorias LD .....	105
5.3.3	Contenido en cal libre, calcita y portlandita de las escorias LD.....	112
5.4	Conclusiones.....	117
Capítulo 6. Escoria LD como árido para hormigones.....		119
6.1	Introducción.....	121
6.2	EHE-08.....	121
6.2.1	Granulometría de los áridos.....	123
6.2.1.1	Contenido en finos.....	124
6.2.1.2	Calidad de los finos de los áridos.....	126
6.2.2	Forma del árido grueso.....	126
6.2.2.1	Índice de lajas.....	126
6.2.3	Requisitos físico-mecánicos.....	127
6.2.3.1	Absorción y densidad.....	127
6.2.3.2	Resistencia a la fragmentación.....	127
6.2.3.3	Estabilidad frente a ciclos de MgSO <sub>4</sub> .....	127
6.2.3.4	Terrones de Arcilla .....	127
6.2.4	Requisitos químicos.....	128
6.2.4.1	Cloruros solubles.....	128

6.2.4.2	Sulfatos solubles.....	128
6.2.4.3	Compuestos totales de azufre.....	129
6.2.4.4	Materia orgánica.....	129
6.2.4.5	Partículas ligeras.....	129
6.2.4.6	Reactividad álcali-árido.....	130
6.3	Experimentación y Resultados .....	130
6.3.1	Plan de trabajo.....	130
6.3.2	Granulometría de los áridos.....	131
6.3.2.1	Granulometría y Contenido en finos.....	131
6.3.2.2	Equivalente de arena.....	137
6.3.3	Forma de los áridos.....	138
6.3.4	Requisitos físico-mecánicos.....	138
6.3.4.1	Densidad y absorción de agua .....	138
6.3.4.2	Resistencia a la fragmentación.....	139
6.3.4.3	Friabilidad de la arena .....	140
6.3.4.4	Estabilidad frente a los ciclos de sulfato de magnesio.....	140
6.3.4.5	Terrones de arcilla.....	141
6.3.5	Requisitos químicos.....	141
6.3.5.1	Ión cloruro.....	141
6.3.5.2	Sulfatos solubles en ácido.....	142
6.3.5.3	Compuestos totales de azufre.....	142
6.3.5.4	Materia orgánica.....	142
6.3.5.5	Reactividad álcali-árido.....	143
6.4	Conclusiones.....	152
Capítulo 7. Escoria LD para ladrillos cerámicos.....		155
7.1	Introducción.....	157
7.1.1	Materias primas en la industria cerámica.....	158
7.1.2	Proceso de fabricación de productos cerámicos.....	159
7.1.3	Escoria LD en la mezcla cerámica.....	161
7.2	Fabricación de piezas cerámicas en el laboratorio.....	161
7.2.1	Caracterización arcillas.....	161
7.2.1.1	Caracterización química.....	161

7.2.1.2	Caracterización mineralógica.....	162
7.2.2	Plasticidad.....	166
7.2.2.1	Introducción.....	166
7.2.2.2	Plasticidad Arcillas. Influencia de la escoria LD.....	169
7.2.3	Proceso de fabricación .....	170
7.3	Caracterización piezas cerámicas.....	172
7.3.1	Variaciones peso y volumen.....	173
7.3.2	Ensayos organolépticos.....	173
7.3.3	Densidad, porosidad y absorción de agua.....	174
7.3.4	Capilaridad o succión.....	178
7.3.5	Heladicidad.....	179
7.3.6	Expansión por humedad.....	181
7.3.7	Resistencia mecánica.....	182
7.3.8	Caliches.....	184
7.3.9	Eflorescencias.....	185
7.3.10	Conclusiones.....	188
7.4	Fabricación de piezas cerámicas a escala industrial.....	189
7.4.1	Proceso de fabricación.....	189
7.4.2	Ensayos caracterización ladrillos.....	191
7.4.3	Resultados caracterización ladrillos.....	192
7.4.4	Ensayo lixiviación ladrillo cerámico.....	193
7.5	Conclusiones.....	194
Capítulo 8.	Proceso de estabilización de la cal libre de la Escoria LD con cenizas volantes.....	195
8.1	Introducción.....	197
8.2	Cenizas volantes.....	198
8.2.1	Introducción.....	198
8.2.2	Generación de las cenizas volantes.....	199
8.2.3	Características de las cenizas volantes.....	199
8.3	Caracterización de las cenizas volantes.....	201
8.3.1	Composición química de las cenizas volantes.....	202

8.3.2	Análisis mineralógico de las cenizas volantes.....	203
8.3.3	Morfología de las cenizas volantes.....	206
8.3.3.1	Fundamento de la técnica.....	206
8.3.3.2	Resultados obtenidos.....	207
8.3.4	Conclusiones.....	211
8.4	Parámetros del proceso de estabilización.....	212
8.4.1	Cantidad mínima de cenizas volantes: cálculo teórico.....	213
8.4.2	Temperatura mínima.....	215
8.4.3	Porcentaje de cenizas volantes.....	217
8.4.4	Influencia de la temperatura.....	229
8.4.5	Influencia del tiempo de reacción.....	235
8.4.6	Influencia de la velocidad de enfriamiento.....	241
8.4.7	Conclusiones.....	247
8.5	Inyección de las cenizas volantes.....	248
8.5.1	Introducción.....	248
8.5.2	Trabajo experimental.....	249
8.5.2.1	Introducción.....	249
8.5.2.2	Procedimiento de estabilización.....	250
8.5.2.3	Resultados obtenidos.....	251
8.6	Conclusiones.....	256
Capítulo 9. Conclusiones y líneas de futuro.....		257
9.1	Conclusiones finales.....	259
9.2	Líneas de futuro.....	262
Bibliografía.....		265

1.

# INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS



## **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

### **1.1. Introducción**

La evolución tecnológica ha sido una constante en la especie humana. Uno de los hitos más importantes en esta evolución ha sido el descubrimiento de los metales. Al final del paleolítico, el ser humano descubre los metales, lo que supuso un importante impulso a su desarrollo, marcando el paso de la Edad de Piedra a la Edad de los Metales: cobre, bronce y hierro.

La Edad del Hierro marcó un antes y un después en el desarrollo tecnológico, permitiendo explorar nuevas metodologías y técnicas de trabajo, que han contribuido al progreso y a la mejora de la calidad de vida.

Los procesos de obtención de metales como el bronce, las aleaciones de cobre, el hierro o el acero han sido perfeccionados en el tiempo, lo que ha permitido conseguir materiales de mayor calidad y prestaciones. Inicialmente, los metales se obtenían mediante la fusión en hornos rudimentarios de minerales utilizando para la combustión carbón vegetal o mineral. En estos procesos, se aprovechaba la capacidad reductora del combustible sobre los óxidos metálicos presentes en el mineral. Posteriormente, se comenzaron a emplear minerales no metálicos para el refinado y purificación del hierro, lo que permitió conseguir un material de mayor calidad y más uniforme en su composición.

Todas estas innovaciones en el proceso de obtención del acero supusieron la generación de subproductos, siendo la escoria el más abundante. En la Civilización Romana, la Edad Media y la Edad Moderna se utilizaron las escorias en carreteras y caminos, y en la fabricación de morteros y argamasas junto con cal y materiales puzolánicos.

La producción a gran escala de acero a partir del Siglo XIX ha dado lugar a una generación masiva de escoria, siendo imposible su reutilización total, lo que se ha convertido en un problema medioambiental importante. Al no poder asumir toda la producción de escoria en otras actividades industriales, se ha recurrido a su almacenamiento en vertederos próximos a las zonas de fabricación, con el consiguiente impacto medioambiental en el entorno natural.

La preocupación social por el medioambiente también ha evolucionado con los años. De un desarrollo industrial orientado exclusivamente a la obtención de bienes, se ha pasado a una concienciación social por el desarrollo sostenible y respeto a las condiciones de vida y al entorno. Esta circunstancia ha motivado el establecimiento de políticas de reciclado de los subproductos industriales y de recuperación de los entornos degradados.

La primera oleada verde surgió a principios de los 70, pero fue a partir de la segunda mitad de los 80 cuando la preocupación por el medio ambiente se ha generalizado en la sociedad.

Las tecnologías ambientales han cambiado durante los últimos años, distinguiéndose tres fases principales:

1. Tecnologías de final de proceso u optimizaciones del sistema (entre los años 70 y 80).
2. Tecnologías de procesos integrados o rediseño de sistemas (entre los años 80 y 90).
3. Innovaciones de sistema o funcionales (entre finales de los 90 y la actualidad).

Este movimiento ecologista tiene, como otros muchos movimientos sociales, su incidencia en el mundo de los negocios [HOP 93]. El entorno empresarial ha experimentado importantes cambios, desde la aparición de un consumidor ecológicamente responsable hasta el desarrollo de una estricta legislación medioambiental, pasando por trabajadores, inversores y vecinos que tienen en cuenta el comportamiento social y ecológico de la empresa. La legislación actual es cada vez más severa en cuanto a los daños ambientales ocasionados por los residuos industriales, y más estricta en cuanto a la gestión y almacenamiento de los mismos.

El sistema industrial de fabricación de acero mediante proceso integral genera, además de una serie de productos y subproductos de valor, importantes volúmenes de residuos. El tratamiento de estos residuos requiere el desarrollo de tecnologías avanzadas para reducir su impacto medioambiental y compatibilizar el proceso productivo con el desarrollo sostenible. El objetivo final ha de ser obtener un sistema en donde los residuos sean minimizados, reutilizados y/o valorizados como energía o materia prima para otros productos/procesos.

Para la sociedad actual es un reto conseguir que la industria siderúrgica incorpore en su proceso productivo políticas de calidad, que permitan establecer procedimientos de innovación tecnológica para la recuperación de los residuos producidos en la fabricación del acero [MOT 01]. Las escorias se convierten, de este modo, en una oportunidad de negocio al integrarse en procesos de fabricación de otros materiales útiles para la sociedad.

Esta nueva tendencia enfocada a la protección del medioambiente choca con los criterios de rentabilidad económica que existen en todo proyecto empresarial. Es aquí donde surge el primer problema ya que teniendo todos la concienciación de que se debe conseguir un desarrollo productivo sostenible, no está tan claro quién debe asumir el coste del mismo, productores o usuarios de los subproductos.

Además, no existe una estructura productiva que valore el subproducto, lo acondicione y lo transporte y lo integre en la fabricación de otros productos a un coste razonable desde un punto de vista técnico o económico.

Se establecen, por tanto, las primeras condiciones para que la escoria pueda ser reutilizada e integrada en otros procesos industriales:

- a) Garantías y ventajas competitivas respecto de la rentabilidad económica del producto.
- b) Inexistencia de barreras tecnológicas respecto de su acondicionamiento y manipulación.
- c) Interacción positiva con el medio ambiente natural y respetuosa con el desarrollo sostenible.

En Europa se han promovido iniciativas desde diversos ámbitos políticos para buscar y aplicar técnicas de reutilización de las escorias de acería y para la recuperación de los espacios degradados por esta actividad. Desde 1978, la Comunidad Europea del Carbón y del Acero (CECA) dispone de un Comité de Estudio destinado a fomentar la reutilización de las escorias siderúrgicas. Todo ello supone un desafío científico en el que todos de una forma u otra debemos participar, aportando soluciones a un problema que compromete nuestro desarrollo social y el futuro de nuestra civilización.

### 1.1.1 Residuos generados en la ruta integral de fabricación del acero

La ruta integral para la fabricación de acero (horno alto / acería LD) es la más utilizada en la actualidad, representando un 65% de la producción europea de acero.

Durante la producción del acero se generan, aproximadamente, entre media y una tonelada de residuos por tonelada de acero producida. Los distintos residuos generados se agrupan en cuatro grupos: escorias, lodos, polvos, refractarios y residuos aceitosos. En la Tabla 1.1 se muestran los distintos residuos generados en el proceso integral de fabricación del acero y su cantidad por tonelada de acero producida.

**Tabla 1.1.** Residuos generados en acería integral

Residuos líquidos/sólidos	Acero líquido (kg/t)	Fuente de generación
Polvos y lodos de coque	-	Hornos de coque
Escoria de horno alto	200-290	Hornos Altos
Lodos y polvos de horno alto	28	Hornos Altos
Lodos de sinterizado	-	Sinterizado
Escorias de acería	110-150	Acería LD
Lodos de acería	15-16	Acería LD
Lodos aceitosos	12	Trenes de laminación
Cascarilla aceitosa	22	Trenes de laminación
Refractarios	11	Acería y laminación

De todos los residuos generados en las plantas integrales de fabricación del acero, las escorias del convertidor de oxígeno (BOF) son las que suponen un mayor problema a pesar de ser un residuo inerte. Los altos volúmenes en los que se generan, medio millón de toneladas anuales en la planta de Asturias, y sus características físico-químicas, que dificultan su reutilización, hacen que la búsqueda de rutas para su valorización sea una línea de investigación prioritaria [BUR 95] [GEI 96].

En la actualidad existen algunas valorizaciones puntuales de este residuo, internas y externas, pero aún se sigue enviando grandes cantidades de este material al vertedero, con el consiguiente impacto ambiental y costes económicos para la empresa. Las

posibles alternativas de valorización dependen de las características específicas de la escoria generada en cada planta, así como de la ubicación geográfica de la misma.

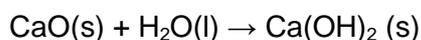
## 1.2. Objetivos

La presente Tesis Doctoral tiene como objetivo el estudio de la utilización de la escoria LD como materia prima en la fabricación de materiales de construcción, hormigón y piezas de arcilla cocida. Además se ha desarrollado un método para el tratamiento de la escoria LD, con el objetivo de adecuar sus propiedades físico-químicas a los requerimientos técnicos de los potenciales sectores industriales consumidores de la misma.

Por ello, es necesario conocer las características y propiedades de la escoria LD con detalle, así como los requisitos técnicos exigidos en los sectores industriales donde se va a utilizar.

La escoria LD es uno de los residuos producidos en mayor cantidad a lo largo del proceso siderúrgico. Durante el proceso de oxidación del arrabio en el convertidor de oxígeno se reduce el contenido en carbono del arrabio desde un 4-4.5%, con el que sale del horno alto, hasta un valor por debajo del 1%. Durante este proceso se generan importantes cantidades de escoria, aproximadamente unos 110-150 kilos por tonelada de acero líquido producida.

La escoria LD presenta un alto contenido en fósforo y azufre que dificultan su reciclado interno, al igual que alguna fase reactiva que hace difícil su reutilización externa como árido. La escoria LD se caracteriza por contener cal libre (óxido de calcio sin combinar, CaO) susceptible de reaccionar con el agua según la siguiente reacción:



El producto obtenido en la reacción anterior, la portlandita, tiene una densidad menor que la cal libre ( $2,2 \text{ g/cm}^3 \text{ Ca(OH)}_2$  vs.  $3,32 \text{ g/cm}^3 \text{ CaO}$ ), por lo que se genera un incremento de volumen, es decir, una expansión. Esta expansión puede ser perjudicial para las propiedades de los productos que incorporen escoria LD en su composición, debido a que podría dar lugar a la aparición de grietas y en consecuencia a la disminución de la resistencia mecánica del material.

Se han desarrollado diversos sistemas con el fin de eliminar la cal libre presente en la escoria LD. Entre ellos cabe destacar el envejecimiento al aire o mediante riego de la escoria con agua u otros fluidos, la inyección de agua/aire a presión en un baño de escoria caliente o la inyección de sílice y oxígeno en un baño de escoria.

La línea de actuación desarrollada se corresponde con el uso directo de la escoria LD en la fabricación de hormigón y piezas cerámicas, así como el desarrollo de un proceso de estabilización de la escoria LD que evite problemas de generación de grietas en los productos fabricados. La eliminación de la cal libre presente en la escoria LD se ha realizado mediante su reacción con un residuo puzolánico, altamente reactivo y económico, como son las cenizas volantes procedentes de la combustión de carbón pulverizado en las centrales termoeléctricas. Actualmente, Asturias dispone de reservas suficientes de este tipo de cenizas para tratar grandes cantidades de escoria LD con bajos requerimientos energéticos y económicos.

Para el desarrollo de este trabajo de investigación se llevaron a cabo los siguientes estudios:

1. Caracterización física y estructural de la escoria LD utilizada en este trabajo.
2. Estudio del uso de la escoria LD como árido en la fabricación de hormigón.
3. Estudio del uso de la escoria LD como materia prima en la fabricación de piezas de arcilla cocida.
4. Desarrollo procedimiento para estabilización de la cal libre presente en la escoria LD.

2.

*GENERACIÓN Y  
PROPIEDADES DE LA  
ESCORIA LD*



## **CAPÍTULO 2. GENERACIÓN Y PROPIEDADES DE LA ESCORIA LD**

### **2.1 Introducción**

La presente Tesis Doctoral tiene como objetivo el estudio de la utilización de la escoria LD como materia prima en la fabricación hormigón y piezas de arcilla cocida. Además se ha desarrollado un método para el tratamiento de la escoria LD, con el objetivo de estabilizar la cal libre presente para adecuar sus características físico-químicas a los requerimientos técnicos de los sectores industriales anteriormente mencionados.

El desarrollo de nuevas vías para la reutilización de la escoria LD supondría una importante reducción de la cantidad de escoria LD enviada al vertedero, lo que contribuiría a la reducción del impacto ambiental generado por la industria siderúrgica.

### **2.2 Residuos generados en el proceso siderúrgico integral**

El proceso integral de fabricación del acero parte de mineral de hierro, carbón y fundentes, Figura 2.1. Estas materias primas pasan por varias instalaciones para su transformación. La instalación más característica de una acería integral es el horno alto en la que se obtiene el arrabio: aleación de hierro y carbono en estado líquido [ARC 07].

En este proceso se generan grandes cantidades de residuos los cuales son reutilizados internamente en el propio proceso siderúrgico o externamente en otros sectores industriales, o bien son enviados al vertedero.

En muchos casos los residuos generados en el proceso siderúrgico requieren un tratamiento previo para reducir su impacto ambiental y de este modo hacer del proceso de fabricación del acero un proceso sostenible [DAS 07].

Estos tratamientos tienen como objetivo principal minimizar la cantidad de residuos generados, lo que se conoce como minimización en origen, o bien su transformación físico/química para su reciclado interno en el proceso siderúrgico o su valorización externa como materias primas en otros sectores industriales.



### 2.2.1 Baterías de cok

En las baterías de cok tiene lugar la transformación del carbón en cok mediante un proceso de pirolisis a 1050°C en ausencia de aire. El cok obtenido se carga en el horno alto, donde actúa como combustible, agente reductor y soporte de la carga férrica. Se caracteriza por ser un material duro, resistente a la abrasión y a la compresión, y poroso, lo que favorece las reacciones “sólido-gas” en el horno alto.

Los principales residuos generados en esta instalación y su destino actual son:

1. Alquitranes, bencol, breas y sulfato amónico cuyo destino actual es su venta externa.
2. Mixtos de alquitrán que se recirculan en el proceso incorporándolos en pequeñas proporciones al carbón que se va a coquizar.
3. Residuo de tuberías: residuo que se genera en las tuberías del gas de cok y que es enviado a vertedero.

### 2.2.2 Sínter

La sinterización es el procedimiento más extendido para la aglomeración del mineral de hierro junto con finos de cok y fundentes. La máquina empleada se llama de Dwight Lloyd.

Los materiales que entran en la en la máquina a sinterizar tienen una granulometría inferior a los 10 mm y el material obtenido, sínter, tiene una granulometría comprendido entre 5-50 mm. Se trata de un material con una geometría irregular, duro, resistente, poroso y tenaz. El sínter es el principal constituyente de la carga férrica del horno alto.

El residuo generado en este proceso son los finos de sínter los cuales se envían de nuevo a la tolva de carga.

### 2.2.3 Horno alto (BF)

La función del horno alto es eliminar el oxígeno del mineral de hierro, mediante procesos de reducción, para obtener el arrabio, precursor del acero. En el horno alto se cargan sínter, cok y fundentes, actuando el cok como combustible y agente reductor. Por las altas temperaturas, se generan gases de monóxido y dióxido de carbono que ascienden por el horno atravesando la carga y de este modo reduciendo los óxidos de hierro.

Los principales residuos generados en este proceso son:

1. Escoria BF: para la valorización de este residuo se han incorporado sistemas de granulación para la fabricación de aproximadamente un 90% de escoria granulada, destinada principalmente a la industria del cemento. La escoria cristalizada generada se destina para bases/sub-bases de carretera, debido a sus excelentes características de durabilidad y estabilidad, para la industria del vidrio y vitrocerámica y como material de drenaje [OLM 08] [LEW 03].
2. Lodos BF: en España se recicla el 100% de los lodos de horno alto en la industria del cemento como corrector ferruginoso en el proceso de fabricación del clínker. En el resto de Europa se consideran un residuo peligroso por lo que son enviados a vertedero.
3. Polvos BF: se reciclan a través del sinter [ERE 03].

#### 2.2.4 Convertidor (LD)

En el convertidor tiene lugar la transformación del arrabio procedente del horno alto en acero mediante la disminución del contenido en carbono mediante el soplado de oxígeno y la eliminación de otros elementos como el silicio o el manganeso, los cuales se oxidan y pasan a la escoria.

Durante este proceso el contenido en carbono pasa de un 4-4.8% a un 0,03-0,6%, según las especificaciones requeridas de la calidad del acero fabricado.

Los principales residuos generados en este proceso son:

1. Escoria LD: la fracción más fina de este material (0/10 mm) se recicla en el sinter, en el convertidor como sustituto del espato y en los conos de escoria como material protector del fondo. Externamente, la fracción 10/19 mm, se aplica de forma controlada como relleno y en la construcción de pistas [OLM 08]. La mayor parte de la escoria LD es enviada al vertedero.
2. Lodos LD gruesos: se reciclan a través del convertidor en forma de briquetas como material refrigerante sustituyendo a los productos tradicionales (chatarra, sinter, pellets, etc.) [LOB 92] [SAD].

3. Lodos LD finos: su reciclado interno viene determinado por su contenido en zinc dada la limitación que existe en el horno alto para este elemento. Cuando éste es inferior a 1% se reciclan internamente en el sínter tras ser sometidos a un proceso de pelletizado. En caso contrario, son enviados al vertedero [BAT 08] [MFC 95].

### 2.2.5 Metalurgia secundaria (LF) y colada continua (CC)

En esta etapa del proceso el acero líquido obtenido en el convertidor se somete a varios procesos para ajustar su composición, temperatura e inclusiones, lo que determinará sus propiedades mecánicas finales. A continuación el acero se somete a una etapa de solidificación mediante su vertido en un molde sin fondo y con la sección transversal del producto que se quiere fabricar (desbaste).

El principal residuo generado es la escoria de desulfuración (DS), la cual es enviada al vertedero junto con la escoria LD del convertidor.

### 2.2.6 Laminación en caliente

Los desbastes obtenidos en la colada continua pasan a través de un sistema de rodillos para su conformación antes de ser comercializados.

Los principales residuos generados en este proceso son:

1. Lodos aceitosos: son enviados al vertedero de residuos peligrosos debido a que el aceite que contiene no permite su reciclado interno en el sínter debido a la generación de dioxinas.
2. Cascarilla de laminación: se recicla internamente a través del sínter siempre que no se mezcle con cascarilla con aceite [AAIC 06].

### 2.2.7 Laminación en frío

Mediante la laminación en frío se reduce el espesor de la banda, manteniendo su planitud y calidad superficial. Esta reducción se realiza en el tren témper mediante una combinación de fuerzas de tracción y compresión.

El acero adquiere las propiedades mecánicas necesarias para llevar a cabo la reducción del espesor mediante un proceso de recocido previo en atmósfera inerte a 700°C.

En esta instalación los principales residuos generados son:

1. Aceites: se envían a la planta de regeneración de aceites para su reutilización en los mismos procesos.
2. Lodos aceitosos: normalmente enviados al vertedero.
3. La cascarilla o virutas de rectificado: se reutilizan en el sínter.
4. Chatarra: se emplea en el convertidor como refrigerante.

## 2.3 Generación de la escoria LD

### 2.3.1 Introducción

Las escorias son el residuo más importante del proceso integral de fabricación del acero por ser las que se produce en mayor cantidad y por su alto potencial de valorización, existiendo en la actualidad múltiples aplicaciones algunas de ellas industrializadas y otras aún en vía de investigación [HEN 03].

Como se ha descrito anteriormente, en la siderurgia integral se generan tres tipos principales de escoria: escoria BF, escoria LD y escoria DS [ELI 00]. De todas ellas, la escoria LD constituye uno de los mayores problemas ya que, a pesar de no ser un material peligroso, los altos volúmenes en los que se genera y las dificultades para su valorización, supone un peligro de colapso de los vertederos a medio plazo. De forma general, la escoria LD se caracteriza principalmente por tener:

- Un alto contenido en fósforo y azufre, lo que dificultan su reciclado interno en el proceso de fabricación de acero.
- Un alto contenido en cal libre que dificulta su reciclado externo como árido debido a los fenómenos de expansión que se generan por la hidratación de la cal.

Casi todas las investigaciones existentes en el campo de la valorización de los residuos generados en la industria siderúrgica, tanto integral como eléctrica, se orientan al estudio de las escorias generadas en el convertidor, debido a la mayor dificultad para su aplicación en la fabricación de otros materiales, particularmente en la industria de la construcción, y por presentar problemas de estabilidad importantes debido a su composición [BES 87] [DUS 86] [FEHS] [KOL 86] [PIR 82] [NSA 96] [OKU 93].

### 2.3.2 Proceso de generación de la escoria LD

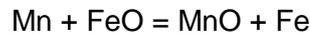
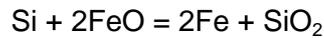
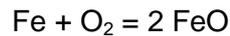
La escoria LD se origina en el convertidor durante el proceso de transformación del arrabio, obtenido en el horno alto, en acero. Esta transformación, conocida como afino, consiste en reducir el contenido en carbono e impurezas existentes en el arrabio, principalmente silicio, manganeso y fósforo. Este proceso de purificación del arrabio se denomina Linz-Donawitz (LD) y consiste en una oxidación hasta alcanzar la calidad de acero deseada [ARC 07]. En la Figura 2.2 puede verse la operación de carga de arrabio procedente del horno alto en el convertidor BOF.



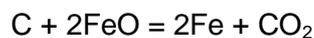
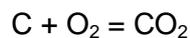
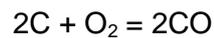
**Figura 2.2.** Carga de arrabio en el convertidor

En el procedimiento Linz-Donawitz para la transformación del arrabio en acero, el afino se lleva a cabo inyectando con una lanza oxígeno a presión en el baño que contiene el arrabio y adicionando los fundentes necesarios para la formación de una escoria que atrape los elementos no deseables en el acero final. Los fundentes empleados en este proceso son principalmente la caliza, la cal, la dolomía y el espato fluor.

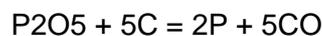
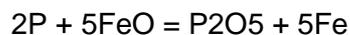
El oxígeno, se inyecta mediante una lanza refrigerada hasta conseguir eliminar del arrabio el exceso de carbono y las impurezas que lo acompañan. En primer lugar se oxida el silicio y a continuación el manganeso. El oxígeno inyectado reacciona con el hierro, formando óxido de hierro que es inestable en el ambiente químico del baño y sirve de vehículo para la oxidación de las demás impurezas.



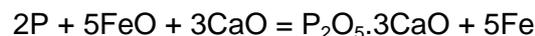
El carbono se elimina por oxidación en forma de dióxido o monóxido de carbono (CO y CO<sub>2</sub>), gases que se eliminan por la chimenea.



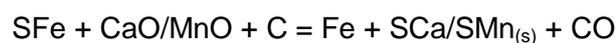
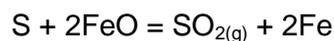
La eliminación del fósforo no es posible hasta una decarburación total del arrabio, ya que tras reducirse a pentóxido de fósforo se reduciría en presencia de C pasando de nuevo al arrabio.



Para evitar la reducción del pentóxido de fósforo se añade cal, la cual fija el pentóxido de fósforo en forma de fosfato de calcio, compuesto no reducible por el carbono y que pasa a la escoria junto con la sílice y el óxido de manganeso.



En cuanto a la eliminación del azufre, existen dos vías de eliminación: en forma de dióxido de azufre gas (SO<sub>2</sub>) o por la escoria en forma de sulfuro de calcio (SCa) o de sulfuro de manganeso (SMn).



La escoria de acería LD está formada por los óxidos generados en el proceso de afino del arrabio, y se presenta como un fundido que sobrenada el acero debido a la diferencia de densidad entre ambas fases.

La separación del acero y la escoria LD se lleva a cabo en la colada o sangría. En este proceso, se gira el convertidor y se vierte en primer lugar el acero en la cuchara de colada debido a su mayor densidad, evitando en todo momento la salida de escoria. Una vez finalizado el vertido del acero, se gira el convertidor en sentido contrario para vaciar la escoria en el cono de escorias. La cuchara con el acero pasa a la metalurgia secundaria y el cono con la escoria se envía a un foso donde se riega con agua hasta alcanzar temperaturas inferiores a 50°C. A continuación se envía a la planta de tratamiento de la escoria para la recuperación del hierro adherido a la misma, el cual se recicla como chatarra en el convertidor.

## 2.4 Propiedades de la escoria LD

### 2.4.1 Introducción

La escoria tiene por misión captar y fijar elementos del acero perjudiciales para el producto final, principalmente el fósforo. Para que la escoria cumpla bien su función ha de tener las siguientes características:

1. **Fluidez:** es la facilidad de movimiento de la escoria debido a la poca cohesión de sus moléculas. Depende de la temperatura, a mayor temperatura más fluida será la escoria, y de su punto de fusión, el cual viene determinado por su composición química.
2. **Basicidad:** el grado de basicidad depende de la relación entre los óxidos básicos (CaO, MgO) y los óxidos ácidos (SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) que la componen, de forma que la escoria LD se considera básica cuando predominan los óxidos básicos y viceversa. El índice de basicidad se define de la siguiente manera:

$$IB = (CaO+MgO)/(SiO_2+P_2O_5)$$

En general el índice de basicidad de la escoria LD está entre 3,5 y 4,5. Cuanto mayor sea la cantidad de fósforo y azufre a eliminar o la cantidad de sílice presente en el baño, más cal es necesario añadir al proceso.

3. **Capacidad para disolver los elementos sin saturarse.** Es necesario que el volumen total de escoria sea suficiente para captar todas las impurezas procedentes de la purificación del arrabio. Por ello hay que tener en cuenta que su capacidad de disolución por unidad de volumen es limitada para cada elemento.

### 2.4.2 Propiedades físicas

La escoria LD se caracteriza por ser un árido muy limpio, pesado, anguloso, y de gran dureza. Es un material de tipo granular, como puede apreciarse en la Figura 2.3, de color gris claro en estado seco que tiene una cierta porosidad y textura rugosa. Posee una densidad real elevada, superior a  $3 \text{ t/m}^3$ , consecuencia de su contenido en hierro, tanto en la forma de metal como de óxidos. En la Tabla 2.1 se muestran las principales características físicas de la escoria LD [LOP 89] [SGT 02].



**Figura 2.3.** Escoria LD

Las escorias LD tienen muy buena angulosidad y una elevada dureza (6-7 en la escala de Mohs), así como una elevada resistencia al corte y a la abrasión.

**Tabla 2.1.** Propiedades físicas de la escoria LD

Propiedad	
Partículas con dos o más caras de fractura	100%
Limpieza superficial	0,02%
Desgaste de los Ángeles	14,6%
Pulimento acelerado	0,55%
Índice de lajas	7%
Peso específico de las partículas	3,45 t/m <sup>3</sup>
Porosidad	4,33%

### 2.4.3 Composición química y mineralógica

La escoria LD se caracteriza principalmente por su alto contenido en óxido de calcio y hierro, en forma metálica o formando óxidos, así como su bajo contenido en sílice, alúmina y azufre. Esta composición le da un carácter básico, pudiendo alcanzar sus lixiviados un pH de 11. En la Tabla 2.2 se da una composición química típica de la escoria LD.

El contenido en óxido de calcio está comprendido entre el 45% y 50%, y se presenta en forma de cal libre, cal hidratada o cal combinada formando distintos compuestos. La cal libre hace que las escorias presenten alta higroscopicidad, lo que favorece la hidratación de la cal y en consecuencia su posterior expansión. Esta expansión es lo que limita el uso de la escoria LD en obra civil (carreteras, hormigones...).

**Tabla 2.2.** Composición química de la escoria LD

Compuesto	%
CaO	48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24
SiO <sub>2</sub>	13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3
MgO	6
MnO	3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.5
TiO <sub>2</sub>	1
Perdida por calcinación	1

Las principales fases mineralógicas presentes en la escoria LD, analizadas por difracción de rayos x y microscopía electrónica de barrido, se muestran en la Tabla 2.3 [LOP 89].

**Tabla 2.3.** Composición mineralógica de la escoria LD

Fase Mineralógica	Fórmula
Silicato dicálcico	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
Ferrita dicálcica	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Wustita	FeO
Cal	CaO
Hierro metálico	Fe <sub>m</sub>

## 2.5 Procesado de la escoria LD

El procesado de la escoria LD varía de una planta a otra. La escoria, que se encuentra en forma fluida sobrenadando al acero, se separa de éste mediante un volcado doble del convertidor. A continuación es enviada a un foso donde se riega con agua hasta alcanzar temperaturas inferiores a 50°C [CED 07]. Posteriormente es transportada a la planta de procesado. En la Figura 2.4 se muestra el foso de enfriamiento de la escoria LD.



**Figura 2.4.** Foso enfriamiento escoria.

En la planta de procesado se recuperan, mediante electroimanes, las chatarras superiores a 80 mm, que se encuentran adheridas a la escoria y son enviadas al convertidor como refrigerante. El material restante pasa a la instalación de machaqueo donde la escoria se reduce a un tamaño inferior a 50 mm, mediante trituradoras de mandíbulas y molinos de conos. Se recupera de nuevo el hierro metal mediante electroimanes y la escoria se clasifica en distintas granulometrías mediante un sistema de cintas y cribas, de tal forma que pueda ser reutilizada en distintas aplicaciones. El procesado se completa, en algunos casos, con el envejecimiento de la escoria en parque, regándola con agua para conseguir hidratar los elementos inestables [CED 07] [EDE 10] [SAL 00].

En una planta siderúrgica se generan en torno a 120-150 kg de escoria LD por tonelada de acero producido. Generalmente, la escoria LD se clasifica en tres granulometrías 0/10 mm, 10/19 mm y 19/50 mm. La fracción 0/10 mm con bajo contenido en fósforo se recicla internamente en el sinter, y el resto, un 60% del total, es enviada al vertedero, lo que supone una importante reducción anual de la vida útil de los vertederos. En la Figura 2.5 se representa una planta de tratamiento de escoria LD típica de una planta siderúrgica.

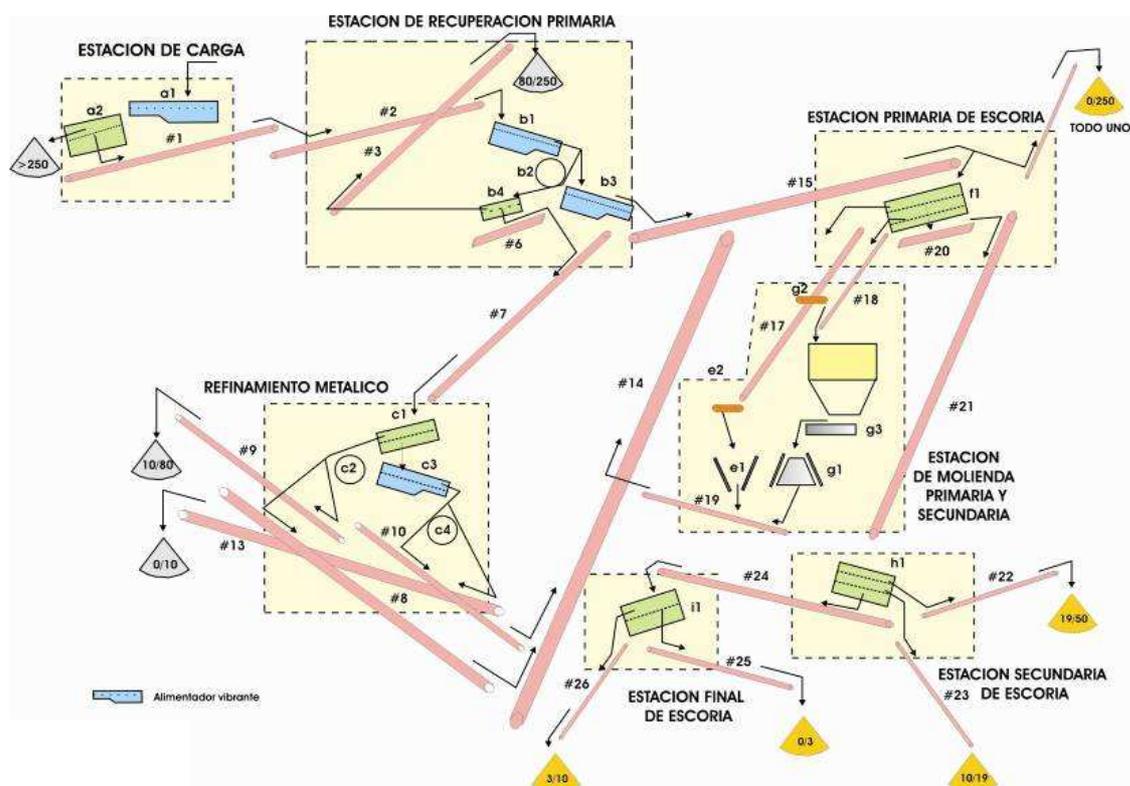


Figura 2.5. Planta procesado escoria

## 2.6 Conclusiones

En el proceso integral de fabricación de acero se generan residuos en todas las etapas del mismo, siendo la escoria LD la que se produce en mayor cantidad.

La escoria LD se origina en el convertidor durante el proceso de transformación del arrabio, obtenido en el horno alto, en acero. Su misión es captar y fijar los elementos perjudiciales para el acero.

La escoria LD se caracteriza por ser un árido muy limpio, pesado, anguloso, y de gran dureza. Tiene un elevado contenido en óxido de calcio el cual está presenta en forma de cal libre, cal hidratada o cal combinada formando distintos compuestos. La cal libre hace que la escoria LD sea un material inestable, debido a que lo hace expansivo al entrar en contacto con el agua o la humedad ambiental.

El procesado de la escoria LD varía de una planta a otra, pero en todas ellas se lleva a cabo la recuperación de la chatarra, que se encuentra adherida a la escoria, para su reciclado en el convertidor. La escoria final se clasifica en distintas granulometrías.

Actualmente se ha conseguido industrializar la ruta de reciclado interno de la escoria LD a través del sinter, pero de forma controlada debido a su contenido en fósforo y azufre, elementos limitados por el horno alto. La valorización externa de la escoria LD como árido no se ha conseguido desarrollar debido a la aparición de grietas en los productos fabricados con ella, generadas por la hidratación de la cal libre.



3.

*VIAS DE VALORIZACIÓN  
DE LA ESCORIA LD*



## CAPÍTULO 3. VÍAS DE VALORIZACIÓN DE LA ESCORIA LD

### 3.1 Introducción

Durante los últimos quince años, el reciclado de la escoria LD se ha vuelto cada vez más difícil para la industria siderúrgica. Su valorización en sectores tradicionales, como el de los fertilizantes y las carreteras, ha disminuido progresivamente, mientras que las toneladas globales de escoria LD generadas, así como el ratio tonelada de escoria por tonelada de acero, permanecen estables o aumentan.

Este incremento en la producción de escoria junto con su menor grado de reciclado han disparado los costes asociados a su deposición en vertederos, con la problemática añadida de que en muchos lugares los vertederos están llegando a su límite de capacidad. En la Figura 3.1 se muestra el destino de la escoria LD en algunas plantas europeas en el año 2010.

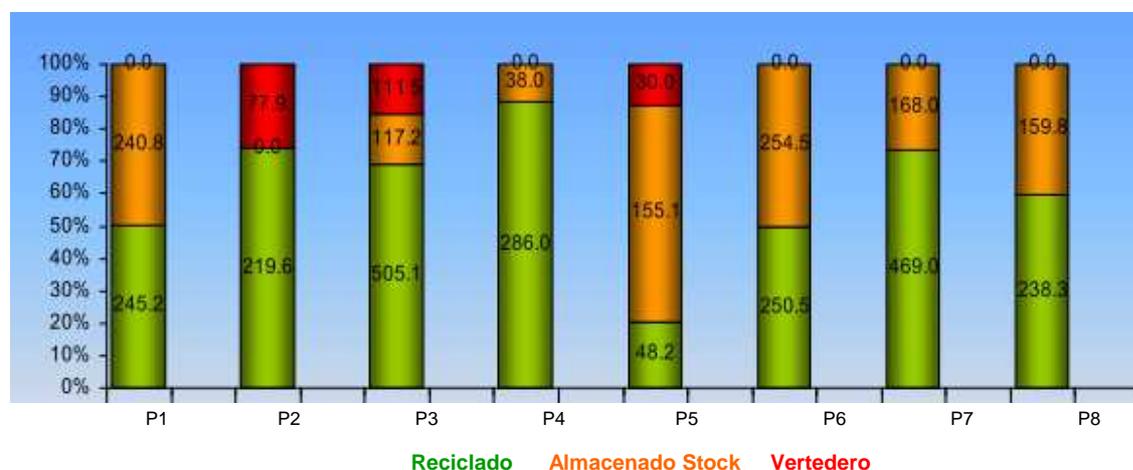


Figura 3.1. Destino escoria LD en varias plantas europeas

En este capítulo de la Tesis Doctoral se ha llevado a cabo una recopilación bibliográfica de las diferentes vías de valorización de la escoria LD estudiadas en los últimos años. El objetivo es tener una visión global de las principales aplicaciones existentes para la escoria LD con sus ventajas e inconvenientes. En algunos de los artículos recopilados aparecen también otros tipos de escorias generadas en la industria siderúrgica como

son: la escoria de metalurgia secundaria (escoria MS), escoria de horno eléctrico (escoria EAF) y escoria de acero inoxidable (escoria SS).

El estudio bibliográfico llevado a cabo se ha centrado en las aplicaciones de la escoria LD como árido en obra civil, dado que es el sector donde mayores volúmenes de escoria LD se podrían consumir. Se comenta también el reciclado interno de la escoria LD en el propio proceso siderúrgico así como otras posibles rutas de valorización externa. La información recopilada se ha clasificado en tres grupos:

1. Reciclado de la escoria LD como árido: por sus propiedades físicas es susceptible de ser empleada en cualquiera de las siguientes aplicaciones: material de relleno, construcción de carreteras y fabricación de hormigones entre otras.
2. Reciclado Interno: los elementos de interés de la escoria LD, hierro y cal, son recuperados mediante el reciclado de la escoria en el sinter o el horno alto. El elemento limitante para esta ruta de reciclado es el contenido en fósforo de la escoria LD.
3. Otras rutas de valorización: uso de la escoria como fertilizante, para tratamiento de aguas, para cemento, en la captura de CO<sub>2</sub>, etc.

Es importante mencionar que para algunas de estas rutas de valorización se hace necesario someter a la escoria LD a algún tipo de tratamiento, físico o químico, con el fin de adecuar sus propiedades a los requerimientos técnicos de las distintas aplicaciones. Estos tratamientos se describen en el capítulo cuatro de esta Tesis Doctoral.

En la Tabla 3.1 se muestra una síntesis de las principales rutas de valorización estudiadas para la escoria LD en los últimos años, así como el principal inconveniente que presenta la escoria LD para cada una de ellas y la problemática que conlleva.

**Tabla 3.1.** Aplicaciones escoria LD

Aplicación	Inconveniente	Problemática
Carreteras	Cal libre	Generación de grietas
Hormigón	Cal libre	Generación de grietas
Cemento	Hierro metálico	Dificultad molienda
Balasto	Hierro metálico	Conductividad
Fertilizante	Hierro metálico	Dificultad molienda
Tratamiento aguas	Basicidad	Aumento pH aguas
Captura CO <sub>2</sub>	---	----
Sinter	Fósforo	Incremento costes defosforación acero

### 3.2 Reciclado de la escoria LD como árido

Debido al aspecto físico de la escoria LD, el primer mercado para su valorización es el de los áridos. La granulometría natural de la escoria enfriada al aire, generalmente de 0-200 mm, la hace teóricamente adecuada para su uso en ingeniería de puertos, construcción de carreteras y edificación (hormigón).

Para esta aplicación, tan solo las propiedades físicas y la composición química básica de la escoria LD parecen relevantes. Además, los grandes volúmenes de escoria LD que se podrían consumir hacen que esta aplicación sea muy atractiva para dar salida a la gran cantidad de escoria LD que se genera en la industria siderúrgica. Por otro lado, la política medioambiental europea promueve el uso de áridos reciclados procedentes de antiguas construcciones o de subproductos industriales.

A continuación se describe brevemente el sector de los áridos: su producción y caracterización, la situación de mercado y la normativa vigente. Tras esto se describen los distintos usos de la escoria LD como árido.

### 3.2.1 El sector de los áridos

#### 3.2.1.1 Producción y caracterización de los áridos

La normativa europea de áridos menciona que éstos pueden ser naturales, secundarios y reciclados. En la Figura 3.2 se muestran los tipos de áridos en función de su origen.

Los áridos naturales pueden proceder de depósitos fluviales, minas o canteras. La explotación de los recursos naturales causa importantes problemas medioambientales como son la perturbación del ecosistema, la flora y fauna local, la emisión de gases de las instalaciones industriales etc. En consecuencia estos recursos están controlados y la creación de una planta de extracción está sujeta a restricciones del gobierno.

Existen áridos que podemos denominar artificiales producidos a partir de materias primas vírgenes. Su uso está dirigido a aplicaciones muy específicas como arcilla expandida para hormigón ligero, áridos de vidrio para granalla. Los áridos secundarios están constituidos por subproductos industriales, como son las escorias de la industria siderúrgica y de las ferroaleaciones, las cenizas volantes procedentes de la combustión del carbón pulverizado en las centrales térmicas, etc.

Los áridos reciclados provienen de la recuperación de materiales de derribos, escombros, etc. Los subproductos también se incluyen en esta categoría siempre y cuando cumplan con los requisitos descritos en la normativa. Estos áridos constituyen en cualquier ciudad importante, un volumen realmente grande y pueden ser empleados para relleno en vías de comunicación o incluso como materia prima para áridos de machaqueo. Según datos proporcionados por ANEFA en 2011 se han empleado 0,7Mt de áridos reciclados en España. En la Figura 3.2 se muestran los tipos de áridos en función de su origen.

**CLASIFICACIÓN DE LOS ÁRIDOS POR TIPO DE ROCA**

Acopio de áridos señalizado. Árido reciclado cerámico. Árido fino artificial.





ÁRIDOS NATURALES			ÁRIDOS RECICLADOS	ÁRIDOS SECUNDARIOS (ARTIFICIALES)
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Procedentes de la corteza terrestre.</li> <li>• Suponen el 99 % del consumo.</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Procedentes del tratamiento de residuos de construcción y demolición.</li> <li>• Actualmente representan menos del 1 %.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Procedentes de escorias de otras industrias generadas en procesos térmicos.</li> <li>• Actualmente su uso es escaso.</li> </ul>
ROCAS ÍGNEAS	ROCAS SEDIMENTARIAS	ROCAS METAMÓRFICAS		
<b>Plutónicas</b> Granitos Dioritas Gabros	<b>Calcáreas</b> Calizas Dolomías	Gneises Cuarcitas Mármoles	Hormigones Ladrillos Tejas Carreteras Mezclas	Escorias de horno alto Escorias de acería Otras escorias
<b>Hipoabisales</b> Diabasas Pórfidos	<b>Arenosas</b> Arenas Arenas silíceas Gravas Conglomerados Areniscas Grauvacas			
<b>Volcánicas</b> Basaltos Riolitas Traquitas Andesitas				

**Figura 3.2.** Clasificación de los áridos según origen

Los áridos se caracterizan y se evalúa su idoneidad a través de los siguientes criterios:

- Tamaño:
  - o Gravas: tamaño superior a 4 mm.
  - o Arenas: tamaño entre 4 mm y 0.063 mm.
  - o Finos: menores de 0,063 mm, son indeseables.
- Coeficiente de forma del árido grueso,  $\alpha$ , determinado según el método de ensayo indicado en la UNE 7238:71. No debe ser inferior a 0.20, correspondiendo el valor de  $\alpha=1$  a una esfera.
- Química: cloruros, álcalis, sulfuro y derivados, sílice libre.
- Propiedades físicas: densidad real y aparente, estabilidad en volumen, resistencia a compresión, resistencia al pulimento, resistencia a la abrasión, resistencia al impacto, resistencia al desgaste, resistencia al hielo-deshielo.

Todos estos ensayos se detallan en el capítulo 6 de esta Tesis Doctoral.

### 3.2.1.2 Situación de mercado

No se publican estadísticas de la producción mundial de áridos, conociéndose solamente datos puntuales concernientes a algunos países occidentales. En las Tabla 3.2 se recogen los datos relativos a los mayores productores de áridos europeos en 2009 [EUAP 10].

**Tabla 3.2.** Producción de áridos en Europa

País	Producción europea de áridos (Mt, 2009, UEPG)					
	Arena y gravas	Áridos de Machaqueo*	Áridos Marinos	Áridos Reciclado	Áridos Artificiales	Total Áridos
<b>España</b>	66	171	0	1	0	238
<b>Francia</b>	140	209	6	15	6	376
<b>Alemania</b>	236	217	5	61	36	555
<b>Reino Unido</b>	45	86	10	46	10	197
<b>Italia</b>	210	140	0	0	0	350
<b>Polonia</b>	131	49	0	22	1	203
<b>Turquía</b>	25	290	0	0	0	315
<b>Países Bajos</b>	47	0	45	22	0	113
<b>Total Europa</b>	1259	1 658	82	200	63	3262

\* Roca triturada

En lo que a reciclado de áridos se refiere, las cifras que ofrece UEPG (Unión Europea de Productores de Áridos) muestran como el sector europeo aún tiene una gran trayectoria por recorrer hasta que las cifras de reciclado de áridos se acerquen a las de producción total de áridos; si bien la situación varía notablemente dependiendo del país, Figura 3.3.

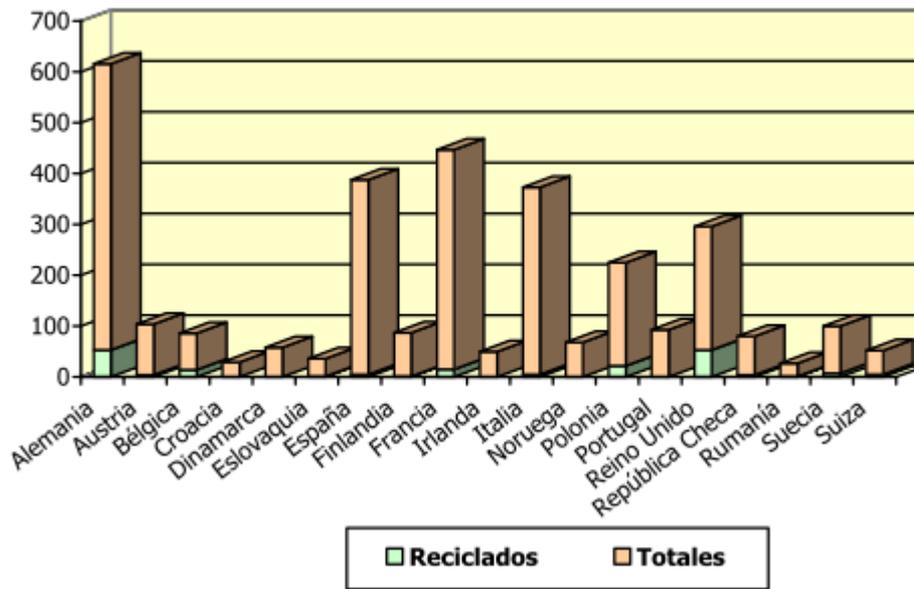


Figura 3.3. Relación entre Producción y Reciclaje de Áridos en Europa (2008)

La producción de áridos artificiales y reciclados en Europa es mínima, mientras que la producción de roca y arena-gravilla es similar, tal y como muestra la Figura 3.4.

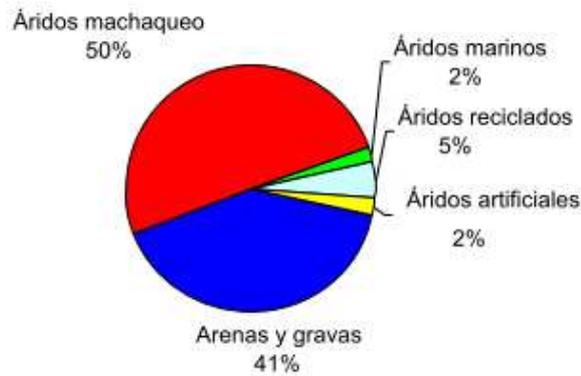


Figura 3.4. Porcentaje de producción de los distintos áridos en Europa

En lo que se refiere al precio de los áridos, las únicas referencias disponibles son las de los precios medios en el mercado interior norteamericano, publicados por el USGS. Su evolución en los últimos cinco años se recoge en la Tabla 3.3. [USG 11].

**Tabla 3.3.** Precio áridos EEUU y España.

	2006	2007	2008	2009	2010
EEUU, arena y grava de construcción, \$/t	6,47	7,04	7,48	7,70	7,70
EEUU, áridos de machaqueo, \$/t	8,03	8,55	9,32	9,66	9,91
España, áridos en conjunto, €/t	5,34	5,57	4-6,2	3,5-5,7	sd

En Europa el precio de los áridos varía notablemente en función de su aplicación final. Además, se ha establecido que la distancia media desde el lugar de producción del árido y su lugar de aplicación no debe exceder los 25 km. Una distancia extra de 25 km duplicaría su precio.

En la actualidad, la escoria LD generada en las plantas siderurgias europeas representa menos del 1% del mercado europeo de áridos, por lo que no existe una limitación de mercado para un mayor consumo. Es importante tener en cuenta que el mercado de los áridos está altamente influenciado por regulaciones locales como la presencia o no de canteras cerca del lugar.

Las principales aplicaciones de la escoria LD como árido se muestran en la Tabla 3.4.

**Tabla 3.4.** Aplicaciones de la escoria LD como árido

Campo	Tamaño (mm)	Aplicación	Limitación	Precio medio (€/t)
Ferrocarril	40-70 a 60-120	Balasto	Hierro: interferencias magnéticas	5 - 10
Ingeniería portuaria	50-250	Terraplenes	Cal libre: incremento pH	0 - 5
	0-32 a 0-80	Terraplenes		0 - 5
Carretera	0-12 a 0-32	Base y sub-base	Cal libre: expansión en volumen (grietas)	5 - 10
	<0-12	Capa asfáltica	Cal libre: expansión en volumen (grietas)	10 - 15
Construcción	<0-12	Hormigón/Mortero	Cal libre: expansión en volumen (grietas)	5 - 10

La escoria LD puede ser empleada en cualquiera de las aplicaciones anteriormente mencionadas si la limitación es eliminada con el tratamiento adecuado. Las limitaciones serán descritas a lo largo de este capítulo, y los tratamientos en el capítulo cuatro de esta Tesis Doctoral.

### 3.2.2 Limitaciones para la valorización de la escoria LD como árido

La principal limitación para el uso de la escoria LD como árido radica en su contenido en cal libre, lo que da lugar a fenómenos de expansión en volumen en el producto final y la consiguiente aparición de grietas. El origen de este contenido en cal está directamente relacionado con el proceso que tiene lugar en el convertidor, Figura 3.5.

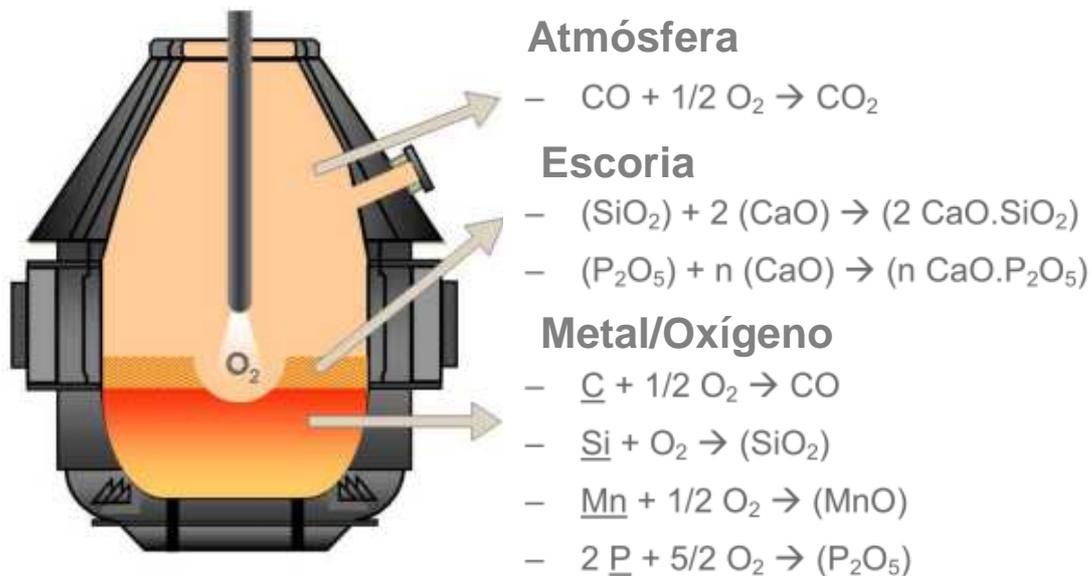
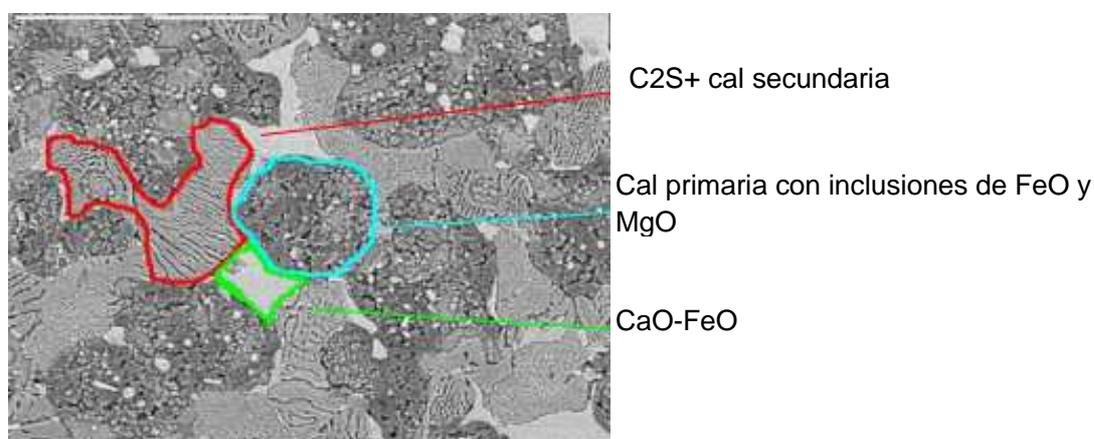


Figura 3.5. Reacciones químicas durante el proceso del convertidor

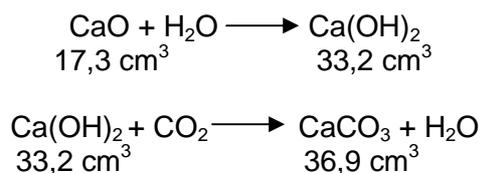
La cal es un elemento clave en la transformación del arrabio en acero, ya que se encarga de retener en la escoria la sílice y el óxido de fósforo que proceden del arrabio. La cal dolomítica (60% CaO – 40% MgO) se emplea en lugar de la cal, especialmente para proteger el refractario del convertidor, evitando su disolución en la escoria. En ocasiones esta cal dolomítica se añade a la escoria del convertidor, una vez colado el acero, y la escoria resultante se emplea como capa protectora del refractario del convertidor, proceso denominado baño de escoria.

La mayor parte de la cal presente se combina con la sílice para formar el silicato dicálcico (C2S) y el silicato tricálcico (C3S). Parte de ella no se combina generando lo que se conoce como “cal primaria”, con un tamaño de partícula en torno a las 100 µm. Por otro lado, el C3S es un compuesto inestable y descompone en C2S y cal libre durante su enfriamiento, sobre todo si es lento, en torno a los 1200°C [MOH 77]. Esta cal recibe el nombre de “cal secundaria” y su tamaño es menor de las 100 µm y se encuentra atrapada en los granos de C2S. En la Figura 3.6 se muestra una imagen SEM de una escoria LD.



**Figura 3.6.** Imagen SEM de una escoria LD

La cal libre presente en la escoria es propensa a las reacciones de hidratación. La diferencia de densidad entre el compuesto hidratado, portlandita, y el no hidratado, cal libre, es la que da lugar al incremento de volumen de la escoria LD. De igual modo, la portlandita es propensa a carbonatarse por contacto con el CO<sub>2</sub> atmosférico, formándose la calcita. De nuevo, la diferencia de densidad entre los compuestos involucrados da lugar a un incremento de volumen en la escoria LD. Las reacciones que tiene lugar y los volúmenes de los compuestos de partida y generados son los siguientes:



Estas expansiones de los cristales de cal dan lugar a la fragmentación y fisuración de la escoria LD, aunque no suele llegar hasta una destrucción total de la partícula de escoria LD. La piedra permanece pero fisurada e hinchada, lo que hace que el uso de la escoria LD como árido sea peligroso especialmente para la producción de materiales “ligados” como el hormigón y las carreteras. La Figura 3.7 muestra la transformación experimentadas por la escoria LD [LAM 08].



**Figura 3.7.** Transformación sufrida por la escoria LD (inicial-120horas)

No existen límites absolutos de expansión para la escoria LD, los cuales dependen del campo de aplicación de la escoria LD, de las regulaciones locales (cada país, incluso cada región tiene sus propios límites) y de la disponibilidad de áridos. Es por ello que los objetivos de cal libre en la escoria y su expansión varían de una planta a otra.

### 3.2.3 Investigaciones desarrolladas

EL uso directo de la escoria LD es una práctica bien conocida en aplicaciones básicas en las que los requerimientos físicos son bajos y/o la expansión de la escoria LD no tendrá efectos negativos en la aplicación. En otros casos, es necesario someter a la escoria a tratamientos físicos o químicos que permitan adecuar sus propiedades a los requerimientos del sector.

A continuación se describen diversas investigaciones y aplicaciones desarrolladas en los últimos años para la valorización de la escoria LD como árido.

### 3.2.3.1 Relleno y refuerzo de estructuras en medios acuáticos

Se han desarrollado numerosos estudios sobre el uso de la escoria LD como material de relleno o de refuerzo para construcciones en medios acuáticos. La principal preocupación en esta aplicación radica en el impacto sobre el pH del agua y la posible lixiviación de metales pesados.

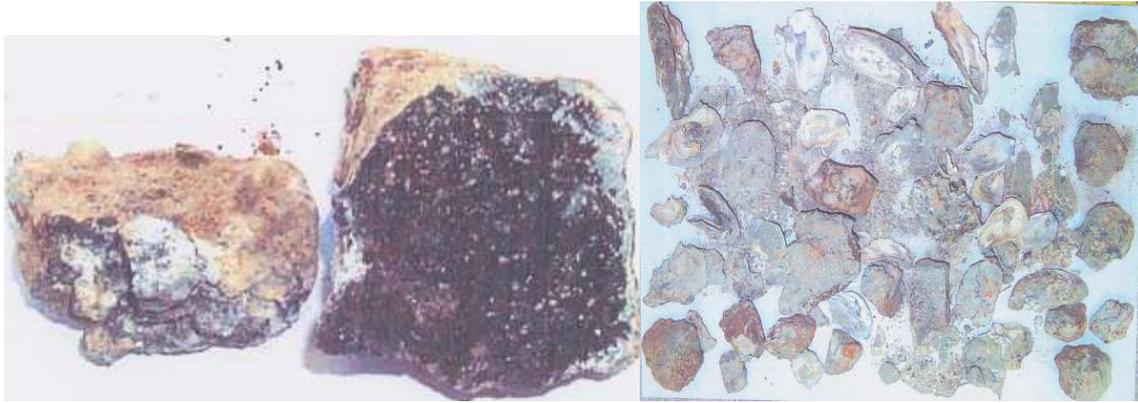
El instituto de investigación holandés ECN llevó a cabo un estudio sobre el impacto de emplear escoria LD como revestimiento impermeable de las aguas estancadas de una vecindad [VER 06]. Se comprobó como el ecosistema estaba fuertemente perturbado, con un pH muy elevado como consecuencia de la capa de escoria de 2,4 metros que se había colocado en el fondo. Los cambios en el ecosistema conducen a la muerte masiva de peces y a la aparición de un olor fuerte y desagradable, así como a que el agua tomase un color verdoso por la materia muerta. En consecuencia se procedió a sacar la escoria del agua. Se llegó a la conclusión de que el volumen de agua era muy pequeño en comparación con la cantidad de escoria utilizada. Esto condujo a un incremento brusco y rápido del valor de pH y sin dilución posterior debido a la falta de agua de refresco por tratarse de un sistema cerrado.

En el proyecto WESTERSCHELD se estudio las consecuencias del uso de la escoria LD como material de relleno en el delta de la costa de Westerschelde en los Pises Bajos [HOF 10].

La escoria LD se recuperó del mar para su caracterización, con el fin de determinar el impacto medioambiental y los posibles cambios en su composición durante el período de tiempo que estuvo en contacto con agua de mar. Los resultados más relevantes obtenidos fueron:

- Un rico desarrollo de la flora y la fauna en la escoria: mejillones y algas marinas, Figura 3.8.
- La composición química de la escoria LD no había cambiado significativamente; los intervalos de composición obtenidos fueron similares a su composición original.

Por tanto, se puede concluir que no se observó ningún impacto negativo sobre la flora y fauna marina.



**Figura 3.8.** Algas sobre la escoria y mejillones recogidos de la escoria

Este tipo de aplicación ya ha sido realizada a escala real ya que el material utilizado para el refuerzo del muelle Freycinet 11 en Dunkerque fue escoria LD [FRA 05], Figura 3.9. Durante su construcción se realizaron las siguientes observaciones:

- Presencia de espuma debido a la lixiviación y la suspensión de partículas finas contenidos en los materiales y en contacto directo con el agua.
- Se observaron unas pequeñas huellas de erosión a sólo unos pocos centímetros sobre el nivel del agua debido a los remolinos del agua contra los materiales del terraplén.
- La evolución del pH del agua fue el siguiente:
  - El pH inicial del agua estaba en torno a 8,0.
  - Durante el refuerzo del muelle, los análisis mostró un ligero aumento en el pH en agua a una valor medio de 8,3.
  - Los análisis de las muestras de agua tomadas al final de la construcción mostró (4 semanas después del inicio):
    - Un pH entre 8,2 y 8,4 en las aguas río arriba y río abajo.
    - Un pH de 8,75 a un metro zona de refuerzo (máximo valor encontrado).

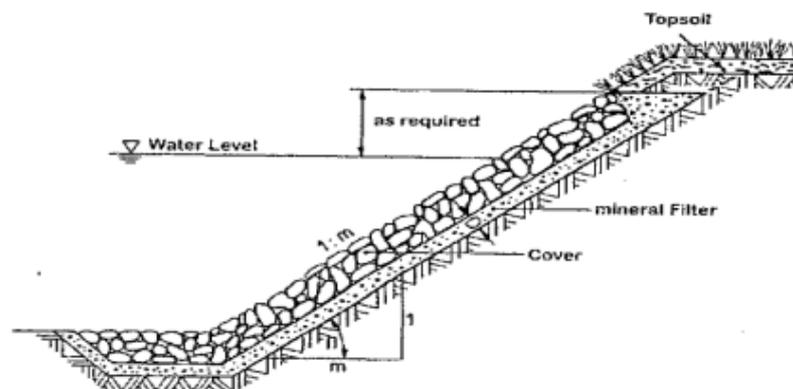
Se concluyó que la escoria LD es un material con excelentes cualidades para este tipo de obras geotécnicas. No se observó impacto ambiental significativo en términos de incremento de pH del agua.



**Figura 3.9.** Refuerzo muelle Freycinet 11 en Dunkerque con escoria LD

Existen otros muchos estudios sobre el uso de la escoria LD en medios acuáticos:

- Agregados utilizados con fines de protección y regulación de la ingeniería hidráulica para garantizar la estabilidad de las estructuras, tanto en los ríos como también en zonas costeras y en alta mar [MER], Figura 3.10.



**Figura 3.10.** Cuenca río reforzada con escoria LD

- Escoria LD para la recuperación de los recursos naturales en Corea mediante la construcción de lechos de algas artificiales [SUN 10], Figura 3.11.

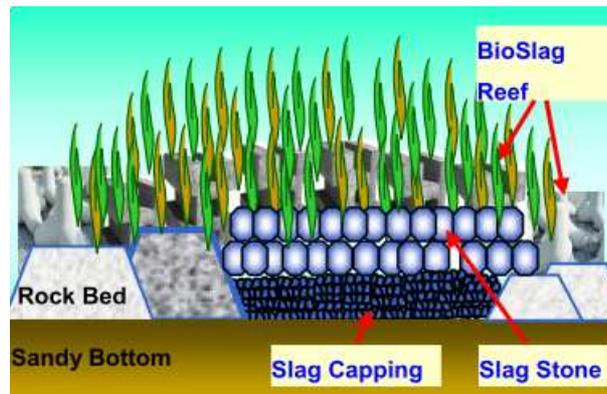


Figura 3.11. Lecho de escoria LD

### 3.2.3.2 Construcción de carreteras

Durante los últimos 30 años, se han investigado las características de la escoria LD frente a las de otros materiales convencionales empleados normalmente en la construcción de carreteras.

La escoria LD ha sido empleada con éxito como árido en pistas forestales y zonas rurales, lo que representa entre un 50-100% de las capas superficiales de estas carreteras [BIA 08]. Se emplea también en la capa superficial de aparcamientos, para el recubrimiento de los espaldones de los terraplenes, gaviones y escolleras [WIN 98]. Para estas aplicaciones la principal preocupación es el comportamiento de la escoria LD a largo plazo, desde un punto de vista medioambiental, especialmente referente a su efecto en el pH del agua en contacto con ella y la lixiviación de metales pesados. En el proyecto ECLAIR se realizó un importante estudio en este campo, para lo que se construyó una plataforma de escoria LD de 50 m<sup>2</sup> y se recolectó y analizó el agua de lluvia durante tres años. Se concluyó que los metales pesados presentes en la escoria LD son: Ba, Cr, V y Fe estando todos ellos por debajo de los niveles de toxicidad. El pH del agua fue alcalino (12-14) pero sin efectos nocivos sobre los microorganismos [LEG 10].

En la Unión Europea, la escoria LD se ha empleado en bases y sub-bases de carreteras, para tráfico rodado e incluso en vías férreas [RUB 91] [THOM 83] [MWET 95]. En España, para que un material pueda ser empleado como árido en carreteras, ha de cumplir los requisitos que recoge el PG3 (pliego general de carreteras). La buena conservación de las carreteras con el tiempo dependerá de las propiedades físicas y mecánicas de los materiales utilizados en su construcción [OLY05].

La presencia de cal libre en la escoria LD hace que su uso en la construcción de carreteras esté limitado. La cal libre, al entrar en contacto con la humedad o el agua de lluvia, se transforma rápidamente en portlandita, compuesto de mayor volumen que la cal libre, lo que puede dar lugar a la aparición de grietas en la carretera.

Por otro lado, su buena resistencia al deslizamiento hace que la escoria LD sea un material adecuado para ser empleado en la mezcla bituminosa de la capa de rodadura. En esta aplicación el riesgo de agrietamiento por expansión se reduce notablemente debido a que el aglomerante empleado protege a la escoria LD de la humedad y del agua.

En España existen referencias normativas sobre la utilización de la escoria LD en obras de carreteras, como la, “Norma del Laboratorio de Transportes NLT-361” en la que se establece el grado de envejecimiento de las escorias de acería utilizadas en carreteras [CED 91].

Acerías eléctricas del País Vasco junto con el CEDEX han desarrollado un procedimiento para determinar si una escoria de acería es apta para ser usada en firmes de carretera [DTOP 06].

El desarrollo se realizó para escorias negras de horno eléctrico, pero es aplicable a otro tipo de escorias como la LD. En el estudio desarrollado, se establecieron los ensayos necesarios a realizar sobre una escoria, previo a su uso en carreteras, así como los valores límites que debía cumplir:

- Contenido en óxido de magnesio (MgO) según la UNE-EN 196-2 ha de ser menor del 5%.
- Expansión de la escoria será según UNE-EN 1744-1 ha de ser menor del 5%.
- Contenido en cal libre según UNE EN 1744-1 ha de ser menor del 5%.
- Grado de envejecimiento de la escoria ha de ser menor de 1.
- Contenido total de sulfuros (en forma de SO<sub>3</sub>) según la UNE EN 1744-1 ha de ser menor del 5%, o menor del 1% en caso de que no esté en contacto con cemento.
- Coeficiente de los Ángeles puede ser hasta 5 unidades mayor que lo requerido en las especificaciones del PG3 que permite un valor máximo de 25.

Como ya se ha comentado anteriormente, el uso de la escoria LD como árido para bases y sub-bases de carreteras está limitado por su contenido en cal libre [CED 07], debido a la posible generación de grietas derivada de los fenómenos de expansión que se pueden desarrollar por la hidratación de este compuesto en contacto con la humedad o la lluvia.

La aplicación más idónea es en capas de rodadura de mezclas bituminosas tanto por su dureza y elevado coeficiente de pulimento acelerado como por el hecho de que el aglomerante empleado evita la hidratación de la cal libre.

### 3.2.3.3 Fabricación de hormigón

Otra posible aplicación para la escoria LD es como árido en la fabricación de hormigón estructural. Para su uso en este campo, a nivel nacional, es necesario que la escoria cumpla una serie de requisitos que se encuentran recogidas en la Instrucción de Hormigón Estructural EHE-08 [MIN 08]. En ella se establecen las características que han de tener los áridos empleados en la fabricación del hormigón, así como las exigencias que han de cumplir las estructuras de hormigón para satisfacer los requisitos de seguridad estructural, de seguridad en caso de incendio y de protección del medioambiente.

La escoria LD ha de cumplir las características que se les exigen a los áridos tradicionales, siendo estas:

- Tamaño, granulometría y forma.
- Características físico-mecánicas: resistencia a fragmentación y absorción de agua.
- Requisitos químicos: cloruros, sulfatos solubles, compuestos totales de azufre, materia orgánica, estabilidad en volumen y reactividad álcali-árido.

En el caso de que en el ensayo de reactividad álcali-árido, la escoria LD salga como potencialmente reactiva, es necesario llevar a cabo el ensayo de reactividad a largo plazo sobre los prismas de hormigón, los cuales, tras 52 semanas, han de presentar una expansión menor o igual a 0,04%. En el capítulo de esta Tesis Doctoral sobre el uso de la escoria LD como árido para la fabricación de hormigón, se describen con más detalle estas características así como los valores límites establecidos en la EHE-08.

La presencia de cal libre en la escoria hace que no sea un árido adecuado para su uso en hormigón estructural, debido a los posibles fenómenos de expansión en el producto final y, en consecuencia, la aparición de grietas que afectarían a las propiedades mecánicas del hormigón. Para esta aplicación se hace necesario someter a la escoria a algún pretratamiento que elimine la cal libre presente.

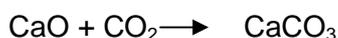
Se han desarrollado otras investigaciones para el uso del hormigón fabricado con escoria LD en otras aplicaciones diferentes a la del hormigón estructural. A continuación se describen las más importantes.

#### A) Bloques de hormigón con escoria LD para uso en medios acuáticos

De igual forma que en el uso directo de la escoria LD en medios acuáticos, el uso de hormigón fabricado con escoria LD en aplicaciones marinos (paredes, embarcaderos) ha sido estudiado con la principal preocupación del impacto que tendrá sobre el pH marino y la posible lixiviación de metales pesados.

La escoria LD al estar en contacto con el agua da lugar a un aumento del pH de la misma debido a su carácter básico. Para evitar este aumento de pH, se recurre a procedimientos de carbonatación de la escoria, generándose carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ) insoluble en agua. Se elimina de este modo, no solo el riesgo de aumento de pH del agua, sino también el riesgo de hidratación de la cal libre, al haberla transformado en carbonato cálcico, evitando de este modo la aparición de grietas en el hormigón.

Diversas investigaciones desarrolladas han estado enfocadas al empleo de la escoria LD como árido en bloques de hormigón para uso en medio acuático, consiste en introducirla como componente de la mezcla de hormigón y a continuación inyectar dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).



De este modo se producen cubos de hormigón con escoria LD susceptibles de ser utilizados en la construcción de arrecifes o escolleras artificiales.

La utilización de esta técnica ha sido llevada a cabo en diversas partes del mundo para diferentes aplicaciones, tanto en contacto con agua dulce como con agua salada [SMY 02]. La tecnología asociada a este tipo de aplicación consiste en inyectar  $\text{CO}_2$  a presión por el fondo del molde donde se encuentra la mezcla de hormigón, generándose  $\text{CaCO}_3$  que recubre cada partícula formando una unión firme entre ellas. Se obtiene

finalmente un bloque de escoria carbonatada, insoluble en agua y con un índice de porosidad mucho más bajo lo que le proporciona una mayor estabilidad a lo largo de los años [BIN08] [TAK02].

Se han realizado estudios del uso de bloques de hormigón con escoria LD para la mejora de ambientes marinos mediante la regeneración de algas marinas y arrecifes de coral en las costas de Japón y de Corea [SUN 10] [OYA 09] [MIY 09]. En ambos casos los resultados obtenidos indican que este tipo de bloques de hormigón son un sustrato idóneo para el desarrollo tanto de flora marina como de arrecifes de coral. La Figura 3.12 muestra el crecimiento de algas sobre este tipo de bloques de hormigón.



**Figura 3.12.** Crecimiento de algas sobre bloques de escoria LD

### B) Fabricación de contrapesos

Los contrapesos industriales de alta densidad se fabrican principalmente mezclando cemento y materiales pesados. Estos últimos son en muchos casos materiales de desecho como residuos de la industria siderúrgica: cascarillas de laminación, residuos de hornos altos, etc. [LAZ 04].

La cantidad a añadir de cada materia prima viene determinada por los requerimientos finales de resistencia a compresión y de densidad de los contrapesos. Dada las características físico-químicas de la escoria, alta densidad y elevada resistencia mecánica, su uso para la fabricación de contrapesos se presenta como un importante campo para su valorización [PAN 01] [COT 85].

Los aditivos empleados en la fabricación de los contrapesos aíslan la escoria evitando su contacto con la humedad exterior y la consiguiente aparición de grietas. La empresa americana Steelcase comercializa actualmente contrapesos fabricados con un 95% de escoria LD. Esta empresa emplea polietileno de elevada densidad que envuelve los granos de escoria.

Siempre que la cal libre presente en la escoria LD se transforme en un compuesto estable, como el carbonato cálcico, o bien se aísla de la humedad mediante el uso de aditivos, como el polietileno, esta vía de valorización de la escoria LD es viable. Sin embargo, en la fabricación de hormigones de obra civil no se dan ninguna de estas dos condiciones, por lo que al usar escoria LD como árido pueden ocurrir fenómenos de expansión al entrar en contacto la cal libre de la escoria LD con la humedad o el agua. Esto dará lugar a la aparición de grietas y/o desconchamientos en la superficie del hormigón y en consecuencia a una reducción de su resistencia mecánica.

#### 3.2.3.4 Balasto

El balasto en las obras ferroviarias, se encarga de la distribución de la carga en la plataforma. Por ello, la estabilidad y durabilidad de la malla dependen del balasto, ya que es el responsable de eliminar irregularidades en la plataforma, asegurando de este modo la resistencia de la vía.

Los agregados naturales de mayor tamaño, así como los procedentes del procesado de las escorias, poseen un menor coste ya que su obtención requiere procesos con menor consumo energético. Generalmente poseen mayor resistencia a la abrasión, buena capacidad de drenaje, buena adhesividad en mezclas bituminosas y mayor estabilidad, lo que les convierte en materiales aptos para su uso como balasto en la construcción de vías de ferrocarril.

El uso de la escoria LD en las vías férreas se ha convertido en un área muy atractiva para la valorización de este residuo y esta ampliamente extendido en Latinoamérica. En Brasil, en torno al 40% de la escoria LD generada se emplea como balasto, en mezclas bituminosas y como sustituto de la grava [PIN 01]. Se llevaron a cabo diversas investigaciones en este campo empleando escoria de acería de tamaño 32-75 mm. Se ha demostrado que la escoria tiene características que la hacen idónea para esta aplicación, siendo algunas de las ventajas que presenta frente a los materiales pétreos:

- Mayor resistencia a la abrasión.
- Su estructura permite el drenaje del agua.

Argentina al no disponer de reservas de grava, emplea grandes volúmenes de escoria LD en estas aplicaciones.

Un estudio alemán dirigido por el FEhS estudió la problemática de la estabilidad de la escoria LD para su uso en la capa base y la problemática de la señal eléctrica para su uso como balasto [MER 07]. El rendimiento de la escoria LD para la capa base ha sido probado primero a escala de laboratorio, utilizando un test de presión oscilante, y a continuación a escala real comparándola con la piedra caliza. Ambas pruebas mostraron la resistencia de la escoria LD a la compresión cíclica, sin separación de los agregados. Esto dio lugar a la modificación de la norma alemana para la construcción de vías para la inclusión la escoria LD. En cuanto al uso de la escoria LD como balasto en la pista, se realizó una prueba de perturbación en la señal eléctrica. La señal electrónica se transmite en el nivel de la pista, y los altos niveles de hierro en la escoria LD pueden conducir a la perturbación de esta señal. Las mediciones se realizaron empleando una escoria de alto contenido en hierro (escoria EAF), y no se observó ninguna perturbación de la señal. Por tanto, la escoria LD, con menor contenido en hierro, es adecuada para este uso.

### 3.2.4 Conclusiones

El uso de la escoria LD como árido es posible y en la actualidad existen numerosas aplicaciones industrializadas. Es importante destacar que el uso de la escoria LD como árido implica una menor explotación de los recursos naturales lo que favorece la preservación del entorno.

Las especificaciones técnicas que ha de cumplir la escoria LD para su valorización como árido están sujetas a las regulaciones locales, a la situación del mercado local y a la disponibilidad de áridos en la zona, por lo que varían mucho de una planta a otra. Por ello, en cada planta se ha de seleccionar e implementar el proceso mas adecuado para la valorización de la escoria LD como árido, con o sin pretratamiento previo, en función de las requisasos técnicos a alcanzar.

En el caso del uso de escoria LD para la fabricación de hormigón presenta el principal inconveniente de la inestabilidad en volumen de la escoria LD por su alto contenido en cal libre. Así, en la mayoría de los países europeos, donde la máxima expansión

permitida a la escoria para esta aplicación es del 1%, es necesario llevar a cabo un pretratamiento de la escoria LD con el fin de eliminar la cal libre y estabilizar la escoria lo que evitará la generación de grietas en los productos finales.

### 3.3 Reciclado interno de la escoria LD

El uso de la escoria LD en el proceso siderúrgico como fuente de hierro ha sido objeto de estudio en los últimos años por parte de todas las empresas siderúrgicas. Este interés en el reciclado interno de la escoria LD se debe a que implicaría una importante reducción en el consumo de mineral de hierro y de cal. Además, se disminuiría de forma considerable la cantidad de escoria LD que actualmente es enviada a vertedero y, en consecuencia, los costes asociados a su transporte y vertido.

La sustitución del mineral de hierro y la cal por escoria LD como materia prima en el sinter implica una importante reducción de los costes asociados a la producción del arrabio en el horno alto [YAK 10]. Además de la reducción de los costes de producción, se consigue disminuir el impacto medioambiental de la siderurgia.

Para el reciclado interno de la escoria LD a través del sinter la principal limitación está en su contenido en fósforo. El fósforo en la escoria se encuentra presente en forma de óxido o fosfato, por lo que en los procesos de reducción que tiene lugar en el horno alto se transformarían en fósforo elemental que pasaría al arrabio. El incremento del contenido en fósforo en el arrabio implica mayores tiempos en la etapa de defosforación del arrabio y, en consecuencia, mayores costes.

Por todo ello, se han llevado a cabo diversos estudios relacionados con la eliminación o disminución de la cantidad de fósforo presente en la escoria LD, empleándose diferentes técnicas:

- Físicas: como son la flotación o la separación magnética [Das 07].
- Térmicas: mediante la fusión en horno de inducción o en horno de plasma.
- Químicas: mediante tratamiento con  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  seguido de lixiviación con  $\text{HNO}_3$  diluido.
- Biológicas: empleando una bacteria específica para la eliminación del fósforo llamada *Frateuria Aurentia*. Se llegó a eliminar, de este modo, hasta un 72% del fósforo presente en la escoria LD [MAR 11].

En 1997 la empresa MECHEL introdujo 42 kg de escoria LD por tonelada a través del sínter. Con esta práctica se consiguieron ahorrar 23 kg de cal por tonelada. Tras estos resultados, se aumentó la cantidad de escoria introducida en el sínter hasta 60-60 kg/t observándose un aumento de la productividad en torno al 3%-5% [NUG 98]. Esta mejora en la productividad fue atribuida a la menor permeabilidad del sínter producido.

Las principales consideraciones que hay que tener en cuenta a la hora del reciclado de la escoria LD a través del sínter son las siguientes [BAR 10]:

- La cantidad de fósforo que se está introduciendo.
- La cantidad de cal en la escoria.
- La productividad.
- Disponibilidad de escoria, fresca o procedente de vertedero.

Como ya se ha comentado anteriormente, la principal limitación que existe para el reciclado interno de la escoria LD a través del sínter radica en su contenido en fósforo. Por tanto, la cantidad de escoria que se puede reciclar a través del sínter vendrá limitada por su contenido en fósforo.

### 3.4 Otras vías de reciclado de la escoria LD

#### 3.4.1 Escoria LD en la fabricación de cemento

La situación actual del mercado del cemento, con limitaciones en emisiones de CO<sub>2</sub> en toda Europa y altos costes energéticos, hacen de la escoria LD una materia prima de interés debido a su menor emisión de CO<sub>2</sub> y menores requerimientos energéticos así como por su potencial carácter de ligante hidráulico.

Dado que la composición de la escoria LD es similar a la del cemento Portland [SER 86], Tabla 3.5, en principio podría ser emplear como materia prima en la fabricación del clínker [MON 91], lo que reduciría el consumo de materias primas naturales por parte de la industria cementera así como la huella ambiental de la industria del acero.

**Tabla 3.5.** Composición cemento Portland y escoria LD expresada en % masa

Componente	Cemento Portland	Escoria LD
CaO	64 - 65	47 - 53
SiO <sub>2</sub>	21 - 22	10 - 12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 - 6.5	1 - 3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 - 3	5 - 7
MgO	1 - 1.4	1 - 8
SO <sub>3</sub>	1 - 2	---
FeO	---	10 - 16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.1 - 0.8	0.5 - 3
CaO/SiO <sub>2</sub>	3	5

Existen algunas diferencias entre la composición química de la escoria LD y la composición química del cemento que habría que tener en cuenta al emplear la escoria LD como materia prima para la fabricación de clínker:

1. El contenido en cal es menor en la escoria por lo que su uso implicaría aumentar la cantidad de caliza para obtener un crudo adecuado [CEM 99] [POU 02].
2. El contenido en óxidos de hierro y hierro metal es más elevado del deseable. Los óxidos de hierro oscurecen el color del cemento que se produce al final del proceso y los mercados prefieren un cemento Portland blanco [MUR 97].
3. El contenido en magnesia (MgO) es más elevado que lo deseable para el cemento (<2%). Este hecho también limitará la cantidad de escoria que sería posible añadir al crudo.
4. El contenido en cromo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que, a pesar de no ser muy elevado en la escoria LD (<0.2%), va a marcar la cantidad máxima de escoria LD a añadir en la formulación del crudo. Esto se debe a que, a pesar de que este elemento no tiene efectos negativos en las propiedades del cemento final, supone un riesgo para la salud debido a los efectos nocivos del Cr(VI) [BES 85].

A pesar de estas limitaciones, los posibles ahorros por el uso de la escoria LD asociados a una mayor productividad, un menor consumo de energía y una menor emisión de CO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub> justifican costes extras asociados al uso de la escoria LD como materia prima en la fabricación de clínker.

#### 3.4.1.1 Investigaciones desarrolladas

Se han estudiado principalmente dos aplicaciones de la escoria LD en la industria cementera:

- Su uso como materia prima en la producción de clínker.
- Uso como material cementante.

##### A) Materia prima para producción de clínker

Diversos grupos de investigación han trabajado en el posible uso de la escoria LD como materia prima para la obtención del clínker.

En 1999, un equipo Irlandés trabajó en esta ruta de valorización de la escoria LD debido a la previsión de construcción de una planta cementera cerca de una planta siderúrgica [[MON 99]. Estudiaron, en una planta piloto, el producto obtenido a partir de la mezcla de escoria BF, escoria LD, y calcita en distintas proporciones. Los clínker obtenidos a partir de seis mezclas diferentes, tratadas a 1350°C durante una hora, fueron triturados y mezclados con yeso. El mortero resultante se caracterizó mecánicamente. Los resultados obtenidos de resistencia a compresión mostraron que dos de las seis mezclas han dado lugar a morteros que cumplen con la resistencia requerida según la normativa ASTM, sin embargo están lejos de los requisitos de la normativa europea EN. De todos modos, las condiciones experimentales son cuestionables dado que existía una gran diferencia en el tamaño de la partícula de los productos obtenidos y este hecho puede haber afectado la resistencia mecánica del mortero. La conclusión final es que las escorias BOF y LD pueden ser buenas materias primas complementarias para la producción del clínker.

Más recientemente, en el 2006, se publicó una Tesis Doctoral en Suecia sobre el uso de las escorias siderúrgicas como materia prima de un tipo de cemento concreto: cemento de sulfoaluminato [ADO 06]. Este cemento tiene una composición mineralógica, con el C3A combinado con SO<sub>3</sub>, y un contenido muy bajo de C3S, por lo que se requiere menor cantidad de CaO y en consecuencia se generan menos emisiones de CO<sub>2</sub>. El clínker fue fabricado a partir de calcita, alúmina, yeso y escoria siderúrgica (entre un 10% y 40%). Los resultados sobre el rendimiento del producto final obtenido no fueron concluyentes, ya que es difícil dar una composición óptima del material sin estudios a muy largo plazo sobre la resistencia mecánica y durabilidad.

En 2007, un equipo de investigación griego estudio el uso de la escoria LD como materia prima en la fabricación del clínker [TSI 08]. Emplearon un 10% de escoria LD como adición a las materias primas habituales (calcita, arena, bauxita, arcilla y mineral de hierro). Después de la caracterización microscópica y de determinar la resistencia mecánica del material, se concluyó que el clínker obtenido era adecuado para uso.

Todos los trabajos descritos hasta el momento se realizaron a escala laboratorio, y prueban que el uso de la escoria LD es, al menos, no dañina para el clínker cuando se emplea en una proporción adecuada junto con el resto de materias primas. De todos modos, tan solo las pruebas industriales pueden concluir si la escoria LD es susceptible de ser usada como materia prima en la fabricación del clínker, en base a parámetros del proceso incluyendo los ahorros de energía, las emisiones de CO<sub>2</sub>, el ataque al refractario del horno rotatorio, etc.. Muchas plantas cementeras emplean escoria LD como materia prima, pero en cantidades muy bajas.

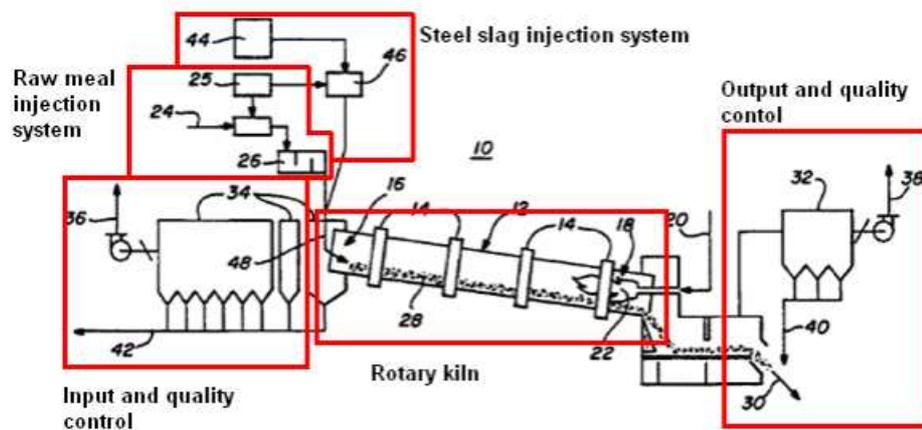
La cementera Tudela Veguín llevó a cabo, entre el año 2000 y el 2005, pruebas industriales para el uso de la escoria LD como corrector ferruginoso en la fabricación de clínker [TVR 05]. El uso de un 10% de escoria LD da lugar a un incremento de la productividad, a una reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> y a la eliminación del uso de mineral de hierro ya que éste es aportado por la escoria LD. Sin embargo también se observaron inconvenientes, entre ellos: deposiciones en el horno lo que necesario llevar a cabo tareas extra de mantenimiento, dificultad para moler la escoria LD y un incremento importante en el contenido en cromo del clínker (de 5 ppm a 10 ppm).

La principal limitación para el uso de la escoria LD en la fabricación del clínker se encuentra en la necesidad de molerla hasta un tamaño de grano inferior a las 200 µm. Debido a la presencia de partículas de hierro metal en la escoria, este proceso de molienda es muy costoso. El resto de las limitaciones encontradas se pueden subsanar ajustando la cantidad de escoria LD empleada.

Durante el Simposium de Escorias realizado en el año 2007 en Madrid, se presentaron muchos datos sobre el uso de la escoria de acería en el sector del cemento en los Estados Unidos por BMI, empresa americana especializada en dar servicio a las industrias cementera y siderúrgica. BMI presentó casos reales de uso de escoria LD como fuente de cal y hierro, mostrando los beneficios económicos encontrados de esta aplicación [LES 07].

El uso de la escoria LD como materia prima en la fabricación del clínker no puede considerarse como una innovación, sin embargo, la forma de introducirla en el proceso productivo puede ser el punto clave para una mayor valorización en esta aplicación. Existen tres patentes sobre este punto.

La primera, y más famosa patente, data del año 1995 y es de la empresa Texas Industries Inc. (TXI) [YOU 95]. El proceso propuesto, llamado Cemstar, describe el uso de la escoria siderúrgica con un tamaño de grano comprendido entre 0-50 mm, que es el tamaño normal de la escoria tras ser sometida al proceso de recuperación del hierro metal. La escoria se introduce junto con las materias primas tradicionales con un mejor sistema control, Figura 3.13. La patente también explica como la escoria siderúrgica reduce la demanda de energía del horno de cocción, debido a que la escoria empleada funde a 1300°C. La cantidad de escoria empleada en la mezcla es del 10% y no se ha observado la aparición de depósitos en el horno.



Figuras 3.13. Diseño del proceso Cemstar [WAT 02]

En el año 2001, se publicó una patente en Japón que proponía la adición de las materias primas clásicas (calcita, bauxita y arcilla) sobre la escoria fundida [AKI 01]. EL producto obtenido era granulado con gas.

Otra patente publicada en el año 2002 en Estados Unidos describe la inyección de escoria directamente en el centro del horno rotatorio a través de un dispositivo diseñado para este fin [STE 03]. Este método proporciona un mejor mezclado de las materias primas y amplía el tamaño de la escoria a 400 µm, frente al requisito de estar por debajo de las 100 µm del horno de precalentamiento.

## B) Material cementante: cemento de escoria LD

La escoria LD es rica en la fase cementante C<sub>2</sub>S por lo que viable su uso como material cementante, es decir, como cemento. El principal inconveniente radica en las fases mineralógicas con alto contenido en hierro, las cuales no son reactivas.

Con el fin de activar el carácter hidráulico de la escoria LD es necesario molerla hasta alcanzar un tamaño de partícula similar ala del cemento, 50 µm. El problema radica en que los procesos de molienda de los productores de cemento no están adaptados para moler escoria LD debido a su contenido en hierro metálico. Esta primera etapa de molienda constituye la principal dificultad para esta aplicación.

Para obtener cemento, la escoria puede emplearse directamente junto con aditivos para obtener una mejor reactividad. Poe otro lado, la escoria LD puede ser sometida a ciertos tratamientos que incrementen su reactividad.

El uso de la escoria LD como material cementante ha sido estudiada en China desde los años ochenta [WAN 83]. El estándar chino YB/T022-92 de 1992 se refiere de forma específica al uso de la escoria LD en cemento [WU 99]. En 1993, la producción anula en China de cemento de escoria LD (conteniendo en torno a un 20% de escoria LD) era de 3Mt. En comparación con el cemento Portland, la producción de una tonelada de este cemento supone un ahorro de 10KWh de electricidad y 25 kg de carbón. El cemento de escoria LD ha sido empleado en carreteras y en construcciones civiles e industriales.

Los posibles inconvenientes del cemento de escoria LD también han sido estudiados [HU 06] [DON 97] [SUN 93], entre los que destacan:

- Se necesita un contenido mínimo de C<sub>3</sub>S (45%) para tener un buen ratio de sustitución con el clínker, en caso de ser usada para sustituir al clínker.
- La resistencia a 7 días de este cemento es más baja (en torno al 30%) que un cemento en base a clínker debido a la escasez de fases C<sub>3</sub>S y C<sub>3</sub>A, que son las responsables de desarrollar la resistencia mecánica a corto plazo.
- Mayor densidad aparente y densidad total.
- Una retracción tras el secado diferente la del cemento Portland, lo que ha de tenerse en cuenta durante su manipulación.

Las ventajas encontradas en el uso del cemento de escoria LD son:

- Menor calor de hidratación, lo que hace el uso de este cemento mas sencillo, espacialmente en obras voluminosas.
- Buena resistencia a la abrasión, debido a los óxidos de hierro y manganeso.
- Buena impermeabilidad.
- Menor reactividad álcali-árido, mecanismo de degradación de las propiedades del cemento.

### 3.4.2 Tratamiento de aguas residuales

Las aguas residuales, de origen urbano o industrial, son sometidas a diversos tipos de tratamientos para su posterior vertido. Los tratamientos a los que se someten las aguas residuales dependen de varios factores entre como son [RAM]:

- Características del agua: DBO, pH, materia en suspensión, tóxicos.
- Calidad del efluente de salida requerida.
- Disponibilidad de espacio y costes.
- Futuras ampliaciones previstas en los límites de calidad del agua para su vertido.

Los tratamientos a los que se someten las aguas residuales se dividen en:

1. Primarios: cribado, sedimentación, flotación y neutralización.
2. Secundarios: tratamientos biológicos aerobios y anaerobios.

#### 3.4.2.1 Investigaciones desarrolladas

Se han realizado muchos estudios sobre el uso de la escoria LD para el tratamiento de aguas residuales y lixiviados. La escoria LD se ha usado para:

- Tratamientos biológicos: para la eliminación de la materia orgánica.
- Como adsorbente: para la eliminación de los iones metálicos y de fósforo.

La necesidad de eliminar contaminantes de las aguas residuales vertidas a cursos fluviales o lagos, para amortiguar los fenómenos de eutrofización por exceso de nutrientes y conseguir así evitar el consumo de oxígeno por la excesiva proliferación de plantas, ha sido otra de las aplicaciones de la escoria LD.

#### A) Eliminación materia orgánica

En los tratamientos biológicos, la biomasa bacteriana se dispone sobre una superficie inerte que recibe el nombre de lecho el cual puede estar formado por distintos materiales [ECO 09]. El agua tratada de este modo puede servir para regadío si ha sido sometida a un proceso previo de desinfección. Se ha empleado la escoria LD como material constituyente del lecho, y la cantidad necesaria del mismo depende de la naturaleza del agua residual y del sistema de depuración [SAD 10].

El uso de la escoria LD como floculante para la eliminación de materia orgánica, se basa en la existencia de ciertos componentes químicos en la escoria, como son el hierro, el aluminio y el silicio, que permiten su uso en la fabricación de floculantes inorgánicos de elevado peso molecular [GUI 07]. Se ha estudiado el empleo de este floculante para el tratamiento de aguas residuales de la industria papelera. Existen otros estudios sobre el uso del polvo de escoria para la floculación de materia orgánica en agua residual [OH 01].

#### B) Eliminación fosfatos

La presencia de fosfatos en las aguas residuales, aportado principalmente por los detergentes y otros subproductos residuales de la industria, puede dar lugar a fenómenos de eutrofización [LIU 07], por ello su eliminación es fundamental. La eutrofización se puede definir como el enriquecimiento de un ecosistema con nutrientes a un ritmo tal que no puede ser compensado por sus formas de eliminación natural. Un ecosistema eutrofizado es aquél caracterizado por una abundancia anormalmente alta de nutrientes.

Una de las técnicas desarrolladas para la eliminación del fósforo es mediante lechos bacterianos de escoria, en los que el agua es filtrada antes de su vertido una vez depurada [VAL 02].

En 2008 se evaluó la capacidad de la escoria LD para la eliminación de fosfatos variando diversos parámetros: temperatura, dosis de adsorbente y concentración inicial de fosfatos [JIB 08]. En este estudio la eliminación del fosfato aumentaba con la temperatura y la

dosis de adsorbente, y disminuía a mayor concentración inicial de fosfato. El proceso de eliminación del fosfato tiene lugar por intercambio iónico. Se concluyó que es un método eficiente de eliminación de fosfato, por su bajo coste y su capacidad.

Otro procedimiento bajo investigación para la eliminación del fósforo de las aguas residuales con la escoria LD se basa en la cristalización del fosfato de calcio [KIM 06]. El fósforo se elimina del agua mediante la cristalización del hidroxiapatito de calcio  $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ , por reacción con el calcio de la escoria LD.

La principal limitación para esta aplicación se encuentra la elevada basicidad de la escoria, lo que generará un importante incremento en el pH del agua tratada, por lo que para evitar daños al medio ambiente es necesario diluir el agua.

### 3.4.3 Fertilizantes

Los fertilizantes son nutrientes de origen mineral, fabricados por el hombre (al contrario de los abonos que son naturales) y que pueden ser de origen vegetal, animal o mixtos.

Un fertilizante es una sustancia destinada a abastecer y suministrar los elementos químicos al suelo para que la planta los absorba. Se trata, por tanto, de una reposición o aporte artificial de nutrientes. La característica más importante de cualquier fertilizante es que debe tener una solubilidad máxima en agua, para que, de este modo pueda disolverse en el agua de riego, ya que los nutrientes entran en forma pasiva y activa en la planta, a través del flujo del agua.

Un fertilizante mineral es un producto de origen inorgánico, que contiene, por los menos, un elemento químico que la planta necesita para su ciclo de vida. Estos fertilizantes se componen de tres elementos básicos: nitrógeno, fósforo y potasio. A estos elementos se les denomina elementos mayores o fundamentales, debido a que al menos uno de ellos siempre está presente en cualquier fórmula de fertilizante.

- El nitrógeno es indispensable para promover el crecimiento de tallos y hojas en pastos, árboles, arbustos y plantas en general; corrige el "amarillamiento".
- El fósforo fortalece el desarrollo de las raíces, estimula la formación de botones en flores y de frutillas en árboles, evita la caída prematura de flores, frutos, botones y frutillas.

- El potasio promueve el desarrollo y crecimiento de flores y frutos; da resistencia a las plantas contra plagas y enfermedades, heladas y sequías; determina la mayor o menor coloración.

En los fertilizantes también se pueden encontrar otros elementos importantes como son el calcio, magnesio, azufre, hierro y zinc.

El uso de la escoria en agricultura se basa en la generación de fertilizantes de silicato de potasio a partir de su contenido en sílice. El silicato potásico es poco soluble en agua y se disuelve lentamente en el ácido que liberan las raíces de las plantas.

#### 3.4.3.1 Investigaciones desarrolladas

Se han desarrollado diversas investigaciones sobre el uso de las escorias siderúrgicas como fertilizantes o en agricultura [FOR 94] [FORM 96]. Las escorias se emplean principalmente para modificar el pH del suelo y aportar nutrientes, tales como el magnesio, manganeso, hierro y el fósforo, además de ser un buen neutralizante de suelos ácidos. El uso de la escoria como acondicionadora de suelos para favorecer el crecimiento de plantas, comenzó a estudiarse en Inglaterra en 1884 y comenzó a emplearse en Escocia en 1890.

El uso de la escoria de acería como fertilizante comenzó mediante su uso para la ayuda al crecimiento del maíz [XIA 06]. La escoria se añadió a suelos calcáreos con déficit de hierro, obteniéndose un incremento considerable en el crecimiento de la planta de maíz.

El fertilizante obtenido a partir de la escoria de acería no se disuelve fácilmente en agua por lo que se libera lentamente en el suelo. Fue aplicado a diferentes cultivos y los resultados obtenidos fueron similares a los de los fertilizantes tradicionales. Por ello, comenzó a comercializarse por el gobierno de Japón después de varias investigaciones realizadas en el año 2000 [NAT 09].

Los cultivos principales a los que se les ha añadido escoria de acería como fertilizante son los de maíz y soja, aunque otros como la caña de azúcar y el arroz han dado también resultados positivos. Se ha demostrado que al añadir escoria de acería en tierras con bajo contenido mineral, se produce una disminución de las manchas en las hojas y un incremento en el cultivo de la caña de azúcar y de arroz. En Estados Unidos el uso de la escoria como fertilizante está cada vez más extendido.

Se realizaron investigaciones para desarrollar otros fertilizantes con escoria de acería para el cultivo de plantas y algas [MAC 00], pero la presencia de álcalis han limitado este uso.

La composición química de la escoria de acería para su uso en la fabricación de fertilizantes tipo calcio-magnesio ha de ser ajustada para cumplir con los requisitos de fabricación de estos fertilizantes. Los requisitos principales son un contenido en cal mayor del 45%, un contenido en carbono del 5% y baja cantidad de óxidos de hierro, de manganeso y de cromo [DZI 92].

El principal inconveniente para esta aplicación radica en la necesidad de moler la escoria, lo que supone un coste importante por la existencia de partículas de hierro que dificultan y encarecen este proceso.

#### 3.4.4 Captura de CO<sub>2</sub>

El empleo de combustibles fósiles ha generado un calentamiento global debido al incremento de la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera. La captura del CO<sub>2</sub> mediante carbonatación mineral es una técnica que se emplea para la reducción de emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera.



El secuestro mineral del CO<sub>2</sub> se basa en la meteorización, proceso por el que el calcio o magnesio contenidos en los minerales se convierten en carbonatos de calcio o magnesio.

Una de las principales desventajas que presenta el secuestro mineral del CO<sub>2</sub> es la gran cantidad de minerales de calcio o magnesio que son necesarios para capturar una cantidad significativa de CO<sub>2</sub> [GOT 07]. Es importante destacar que este proceso de meteorización natural es muy lento, por lo que las investigaciones que se realizan van dirigidas a acelerar este proceso.

En general, los gases y vapores son fisisorbidos y/o quimisorbidos por los óxidos. La fisisorción tiene lugar sobre los óxidos metálicos e implica la existencia de interacciones de tipo Van der Waals entre los gases y la superficie de los óxidos. La quimisorción tiene lugar sobre los centros básicos asociados a los iones óxido situados en la superficie, que actúan como dadores electrónicos. Cuando el gas quimisorbido es el CO<sub>2</sub>, la

quimisorción da lugar a la formación de especies carbonatadas en la superficie de los óxidos básicos.

El alto contenido en óxidos básicos proporciona a la escoria de acería una alta capacidad para adsorber  $\text{CO}_2$ . Esta aplicación de las escorias tiene gran interés desde el punto de vista del desarrollo de nuevos métodos para la captura del  $\text{CO}_2$  emitido por la industria, así como para la retención de otros gases contaminantes.

#### 3.4.4.1 Investigaciones desarrolladas

Los residuos industriales, tales como los residuos de combustión, escorias y cenizas volantes, constituyen un grupo de materiales adecuados para el secuestro mineral del  $\text{CO}_2$ , debido a su carácter básicos al ser materiales ricos en calcio. La principal ventaja que presentan estos residuos industriales es su bajo coste y su gran disponibilidad.

Estos residuos se caracterizan por su inestabilidad química que los hace más reactivos, por lo que el proceso de carbonatación es más rápido que en el caso de los minerales naturales, lo que significa una reducción del consumo energético y de los costes del proceso de secuestro del  $\text{CO}_2$ . Es importante tener en cuenta que la capacidad de secuestro de  $\text{CO}_2$  por los residuos básicos, como la escoria LD, es limitada.

El uso de residuos para el secuestro del  $\text{CO}_2$  podría ser interesante para las plantas de producción de acero e incineradoras de residuos municipales, debido a los grandes volúmenes de  $\text{CO}_2$  que se generan. Diversos estudios demuestran la elevada capacidad de la escoria LD para el secuestro de  $\text{CO}_2$  [GOT 07].

Existen investigaciones más recientes que se basan en la producción de eco-materiales en forma de bloques, compuestos por escorias de acería y  $\text{CO}_2$ , los cuales poseen una elevada resistencia a la abrasión y a la hidratación.

El elevado contenido en  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$  de la escoria LD, la convierte en un material adecuado para la mejora medioambiental del aire por la eliminación de este gas. En principio la escoria LD no presenta ningún inconveniente para ser usada en esta aplicación.

### 3.5 Conclusiones

A partir del estudio sobre las posibles vías de valorización de la escoria LD, se demuestra que hay muchos sectores en los que sería posible el uso de la escoria LD, aunque debido a sus características físico-químicas existen ciertos inconvenientes.

De todos los posibles campos de aplicación de la escoria LD, los sectores del hormigón, el cemento y las carreteras son los más atractivos, dado los grandes volúmenes de escoria LD que se consumirían por su elevada producción. Pero para estas aplicaciones la escoria LD presenta varias limitaciones:

- Su contenido en cal libre limita su uso en obra civil (carreteras y hormigón) debido los fenómenos de expansión que tiene lugar al hidratarse la cal libre con el agua de amasado. Esta hidratación de la cal libre da lugar a la aparición de grietas y eflorescencias en el producto final, respectivamente.
- Su alto contenido en hierro, magnesio y cromo limita el uso de la escoria LD como materia prima en la fabricación del clínker.
- Además de por su alto contenido en hierro, la composición mineralógica de la escoria LD no es la óptima para su uso como material cementante, falta la fase C3S. La granulación de la escoria no ayuda a este respecto, y una molienda fina es requerida.
- El contenido en hierro metal de la escoria LD hace que el proceso de molienda necesario par su uso en la industria cementera no sea posible con los medios existentes en las cementeras, lo que dificulta esta vía de valorización.
- La variabilidad en la composición química de la escoria LD implica la necesidad de una monitorización y un control de calidad exhaustivos, con el fin de establecer la ruta más adecuada para su valorización.

A lo largo de los años se han llevado a cabo diversos estudios con el objetivo de desarrollar procedimientos que permitan solventar las limitaciones que ofrece la escoria LD debido a su contenido en cal libre y en hierro metálico. En el próximo capítulo de esta Tesis Doctoral se describen los diferentes procesos desarrollados.



4.

*TRATAMIENTOS DE LA  
ESCORIA LD*



## **CAPÍTULO 4. TRATAMIENTOS DE LA ESCORIA**

### **4.1 Introducción**

Como ya se ha comentado en el capítulo anterior, existen diversos sectores industriales en los que sería viable el uso de la escoria LD pero existen algunas limitaciones debidas principalmente la presencia de cal libre y de hierro metálico. Es necesario, por tanto, llevar a cabo un tratamiento previo de la escoria LD con el fin de adecuar sus características a los requerimientos del sector donde vaya a ser empleada.

Los tratamientos que actualmente se realizan sobre la escoria LD se clasifican de la siguiente manera:

1. Físicos: estos tratamientos tienen como objetivo principal la eliminación del hierro metal presente en la escoria LD y la adecuación de su tamaño de grano a las especificaciones del sector industrial en el que se vaya a emplear. Estos tratamientos incluyen:
  - Separación magnética.
  - Trituración.
  - Cribado.
  - Molienda.
2. Químicos: este tipo de tratamientos van dirigidos principalmente a la estabilización de la cal libre presente en la escoria LD, aunque también se han realizado estudios enfocados a la separación del hierro. Los tratamientos existentes son:
  - En frío:
    - i. Maduración.
    - ii. Carbonatación.

- En caliente:
  - i. Granulación.
  - ii. Adición de sílice.
  - iii. Reducción y separación del hierro metálico.

Actualmente, la realización de tratamientos físicos sobre la escoria LD para la recuperación del hierro metal está muy extendida en todas las plantas siderúrgicas, ya que la reutilización interna del hierro metal como chatarra en el proceso proporciona importantes beneficios económicos.

Menos comunes son los tratamientos químicos de la escoria LD para asegurar su estabilidad y propiciando, con anterioridad a su utilización, los fenómenos de expansión mediante una exposición inducida a la intemperie que asegure posteriormente su comportamiento inerte.

Los primeros estudios sobre los fenómenos de hinchamiento e inestabilidad volumétrica de las escorias LD fueron realizados en 1988 por Piret y otros autores en el trabajo de título "Investigación para una mejor valorización de la escoria de horno alto y de la escoria LD" [PIR 88]. Este trabajo es muy descriptivo y en él analizan la expansión de las escorias estableciendo en su estudio la necesidad de realizar ensayos acelerados de estabilidad dimensional para conocer los fenómenos de expansión de las escorias. Para su caracterización se utilizaron varias escorias LD de diferentes acerías, de modo que el resultado final fue una referencia válida del producto.

Los resultados muestran un producto con concentraciones de cal total, sílice, óxido de hierro y de manganeso muy estables y propias del producto. La cal libre se presenta en concentraciones variables que oscilaban entre el 0,5% y el 12%, por lo que se hacía necesario un estudio previo de expansión para determinar su alcance.

Fija también el envejecimiento a la intemperie como una variable a considerar en el comportamiento final del producto. El volteo de las escorias en los depósitos y acopios se determina como un remedio eficaz para su estabilización, ya que se propician los fenómenos de expansión mediante la hidratación de la cal y magnesia libres, antes de ser utilizadas en la fabricación de otros materiales. La simple disposición de las escorias en vertedero sin volteos añadidos sólo se estima útil en los primeros 20 cm de

profundidad, por lo que la práctica de moverlas periódicamente es muy adecuada para conseguir un producto homogéneo y adecuado para usos posteriores.

## 4.2 Tratamientos físicos

Los tratamientos físicos de la escoria se realizan prácticamente en todas las plantas siderúrgicas, ya que se trata de procesos de bajo coste con altos beneficios económicos. En ellos se lleva a cabo la recuperación del hierro metal contenido en la escoria LD, en forma de chatarra, para uso como refrigerante en el convertidor BOF. La chatarra es una materia prima de alto coste, con un precio en el mercado que puede oscilar entre los 200 €/t y 400 €/t, en función de la situación del mercado.

Para la recuperación de los trozos grandes de chatarra adheridos a la escoria LD se lleva a cabo un proceso de impacto. En este proceso se deja caer desde una cierta altura, y con ayuda de una grúa, una bola de acero de que al impactar sobre el material libera las placas de chatarra adheridas a la escoria LD.

### 4.2.1 Trituración

El proceso de trituración se realiza generalmente en varias etapas:

- Trituración primaria: reducción del tamaño de la escoria hasta los 10-20 cm.
- Trituración secundaria: se reduce el tamaño del material obtenido en la primaria hasta los 0.5-2 cm. La trituración secundaria puede realizarse en una sola etapa o en dos.

Existen, tras el proceso de trituración de la escoria, separadores magnéticos que van separando el hierro metálico que se encontraba embebido en la escoria LD y que se va liberando durante el proceso de trituración.

### 4.2.2 Cribado

Mediante el proceso de cribado se obtiene una clasificación de la escoria LD en función de su tamaño de partícula. Esta clasificación de la escoria por tamaños se realiza de forma general a nivel industrial, ya que permite adecuar la escoria a los requerimientos de los distintos sectores industriales en los que se va a llevar a cabo su valorización. Así, por ejemplo, para el reciclado interno en el sinter se emplea la escoria con un tamaño de grano 0/10 mm.

Las cribas se encuentran a lo largo de todo el proceso de tratamiento de la escoria, con distinto tamaño de la luz de malla en función de la etapa en la que se encuentren. El cribado de la escoria LD, tras su trituración y posterior paso por los separadores magnéticos, permite:

- Obtener uno o varios productos finales con un rango de tamaño determinado para su valorización en distintos sectores industriales.
- Evitar la entrada de finos en las maquinas de trituración, lo que haría disminuir su eficacia.
- Prevenir el paso de material grueso a etapas posteriores del procesado mediante el diseño de un circuito cerrado.

#### 4.2.3 Separación magnética

Se emplean separadores magnéticos, los cuales permiten la recuperación de partículas magnéticas suspendidas en corrientes. Al pasar los materiales o las suspensiones de partículas a través de un campo magnético no homogéneo se produce la desviación de las partículas magnéticas.

El proceso de separación del hierro metálico presente en la escoria no tiene una eficacia del 100%, debido a la existencia de pequeñas partículas de hierro embebidas en los granos de escoria, las cuales no son detectadas por los separadores magnéticos. Por tanto, en la escoria LD obtenida tras el tratamiento magnético, exista siempre una cierta cantidad de hierro metálico. Este hecho supone una importante limitación para todas aquellas potenciales aplicaciones de la escoria LD en las que sea necesario realizar una molienda previa de las materias primas, como por ejemplo, el uso de la escoria LD como materia prima para la fabricación de clínker.

#### 4.2.4 Molienda

La molienda es la última etapa en el procesado de la escoria LD, cuyo objetivo es disminuir su tamaño de grano hasta las 300 $\mu$ m. Se lleva a cabo mediante la combinación de procesos de impacto y de abrasión, empleándose generalmente molinos de bolas. El tamaño de la escoria alimentada en estos procesos se encuentra entre los 5 mm y 25 mm.

Durante el proceso de molienda se ha de controlar el tamaño del producto que se está generando en el molino. La obtención de un producto final demasiado grueso implica baja recuperación de material con el tamaño deseado, mientras que la obtención de un producto final extremadamente fino implica un alto rechazo del material por generación de finos y en consecuencia importantes pérdidas energéticas.

El proceso de molienda implica elevados consumos energéticos, así como elevados costes asociados al mantenimiento de la maquinaria y a su adquisición inicial, por lo que es poco frecuente encontrar molinos de este tipo en las plantas industriales de tratamiento de escoria de las plantas siderúrgicas.

#### 4.2.5 Conclusiones

A escala industrial, en las plantas de tratamiento físico de la escoria LD se llevan a cabo las etapas de trituración, cribado y separación magnética. Se recupera de este modo el hierro metálico, que será empleado como chatarra en el convertidor BOF, y distintas granulometrías de escoria LD para su aplicación en distintos sectores industriales.

La molienda de la escoria LD implica elevados costos asociados a los consumos energéticos y de mantenimiento, por lo que no se realiza a escala industrial.

#### 4.3 Tratamientos químicos

Uno de los principales inconvenientes para la valorización de la escoria LD se debe a su contenido en cal libre. Así, por ejemplo, su uso en carreteras o como árido para hormigón se ve limitada por este factor, debido a los fenómenos de expansión que tienen lugar al hidratarse la cal libre y que generan la aparición de grietas en los productos endurecidos.

Los tratamientos químicos están enfocados a disminuir el contenido en cal libre de la escoria, con el fin de disminuir su capacidad de expansión, convirtiéndola en un material estable apto para ser empleado en sectores industriales en los que este parámetro es crítico. La eliminación de la expansibilidad de la escoria LD implica un importante aumento en las toneladas de escoria LD que se generan, y por tanto, de la cantidad de escoria LD que se ha de valorizar en sectores industriales tales como la construcción de carreteras y la producción de hormigón.

Se han desarrollado, a lo largo de los años, diferentes procedimientos para conseguir la estabilización de la cal libre, tanto sobre la escoria sólida, tratamientos en frío, como sobre la escoria aún fundida, tratamientos en caliente.

### 4.3.1 Tratamientos en frío

#### 4.3.1.1 Maduración

La maduración consiste en la estabilización de la cal libre presente en la escoria LD mediante su hidratación. Este proceso puede llevarse a cabo de forma natural, por exposición de la escoria LD a las condiciones ambientales, o artificial, mediante la adición de agua a la escoria.

##### A) Maduración natural

La maduración natural es un fenómeno que ocurre a nivel superficial, entre el ambiente y la cal libre presente en la superficie de la escoria LD.

Estudios realizados por el laboratorio central francés de ingeniería civil muestran como la maduración natural en columnas de la escoria LD da lugar a la formación, en lo alto de las columnas, de una capa impermeable de  $\text{Ca(OH)}_2$  y  $\text{CaCO}_3$  [RAY 07]. Esta capa impide el paso del agua hacia el interior de la columna y, en consecuencia, impide la maduración de la escoria que se encuentra en el interior de las columnas. En la Figura 4.1 se muestra el diseño experimental y la capa impermeable generada.



**Figura 4.1.** Sistema diseñado para la maduración natural (izda.) y detalle de la capa impermeable generada (dcha.).

Esta misma observación se obtuvo en diversos estudios llevados a cabo a escala industrial, donde la escoria LD se sometió a maduración natural durante dos años en una pila. Se tomaron muestras de escoria en la superficie de la pila y a 20 cm por debajo de la superficie. El contenido en cal libre demostró que la maduración era inexistente en las muestras tomadas del interior de la pila. Se observó también como las muestras que tenían un mayor contenido inicial de cal libre fueron más sensibles a la maduración. Los resultados se muestran en la Figura 4.2.

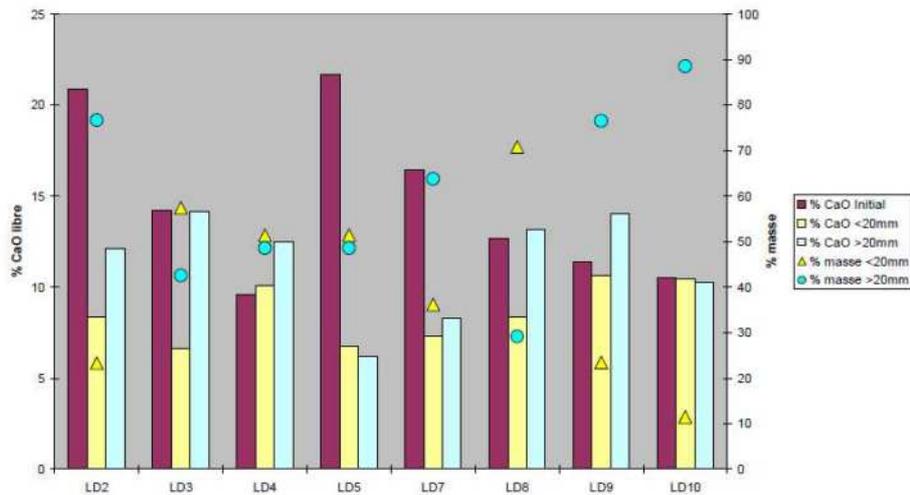


Figura 4.2. Contenido en cal en la capa superficial de la pila de escoria tras dos años.

Debido a que la maduración natural de la escoria es limitada, se han desarrollado procesos para acelerar el proceso.

### B) Maduración acelerada

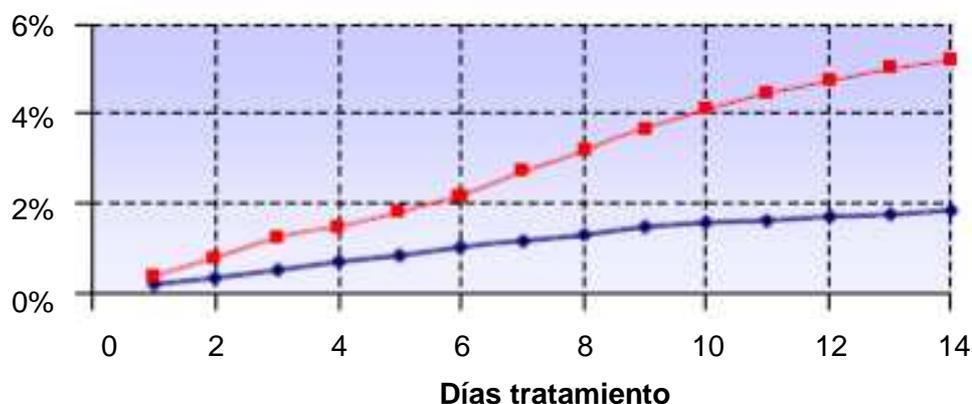
La idea básica de los procesos de maduración acelerada de la escoria LD consiste en disponer la escoria en finas capas y realizar un regadío y agitación mecánica de la misma para favorecer el contacto entre toda la escoria LD y el agua, y no solo la capa superficial de la pila [GAR 92]. Este proceso ha sido implementado en Brasil, Figura 4.3, y el material obtenido ha sido comercializado con el nombre de Acerita [OLI 02].



**Figura 4.3.** Regadío con agua y aireación de la escoria LD

La acerita tiene una expansión dos veces menor que la escoria LD original (2% frente a 5.5%), resultado confirmado mediante ensayos realizados bajo normativa europea. En la Figura 4.4 se representa la expansión de la acerita y de la escoria LD no tratada. Este rendimiento en el proceso de maduración es suficiente para su uso en el mercado de áridos de Brasil, aunque no es suficiente para otros mercados como el europeo.

### Expansión

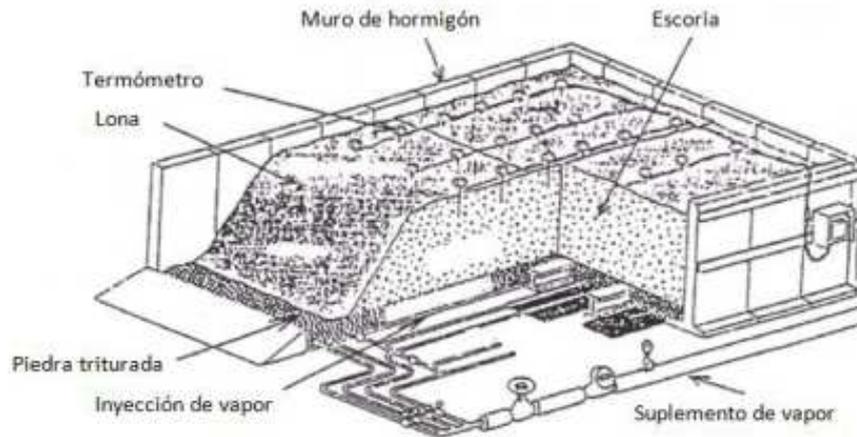


**Figura 4.4.** Resultados expansión de la acerita (azul) y la escoria LD no tratada (rojo)

Los métodos de maduración acelerada de la escoria LD pueden ser problemáticos desde un punto de vista logístico debido a que se necesitan grandes superficies. Por ello, se han desarrollado procesos con el fin de llevar a cabo la maduración en áreas pequeñas y generalmente empleando vapor de agua en lugar de agua.

Los primeros ensayos se llevaron a cabo en Japón, colocando plásticos sobre una pila de unas 200 toneladas de escoria LD e inyectando vapor de agua por la parte inferior de la

pila, lo cual puede verse en la Figura 4.5 [IKE 07] [ULI 06]. Con este método, fueron necesarios dos días para llevar a cabo la maduración de la escoria y conseguir un material que cumpliera con la normativa japonesa, es decir, un 0.5% de expansión. El proceso de estabilización con vapor es más rápido debido a que las moléculas de vapor tienen menor tamaño y por tanto penetran mejor en la escoria.



**Figura 4.5.** Maduración de la escoria LD con vapor a presión atmosférica [ULI06]

Otro procedimiento desarrollado en Japón fue la maduración de la escoria LD en autoclave [MOR 97]. Sumitomo fue la primera compañía japonesa en desarrollar este proceso. Se implementó en 1995 para tratar 12kt/año de escoria en procesos en discontinuo, en los que se introducen 50 toneladas de escoria. La principal ventaja de este proceso es el tiempo del tratamiento, así como los ahorros en vapor y el control del polvo generado. Este proceso dura tres horas y se llega a alcanzar una temperatura de 158°C y una presión de vapor de 0,5 MPa. El consumo de vapor se reduce en un 60% con respecto al tratamiento anteriormente descrito y se obtiene una escoria estabilizada más homogénea y menos expansiva [OLY 05]. Su mayor inconveniente radica en los altos costes de inversión.

Con la misma idea, el grupo industrial chino CIMM desarrolló un proceso de maduración para la escoria LD en caja cerrada, con una primera etapa de pulverización de agua sobre la escoria tras ser vertida en la caja, seguido del sellado de la caja, Figura 4.6. Este procedimiento de maduración de la escoria LD es realmente un tratamiento en caliente, dado que la escoria se encuentra aún fundida. Debido al calor de la escoria, se genera una atmosfera saturada en vapor de agua a 200°C; y el sellado de la caja genera una

presión de 20 atmósferas. Pasadas tres horas, la escoria se saca de la caja obteniéndose un producto acorde con los requisitos marcados por la legislación China.



**Figura 4.6.** Caja para maduración escoria (izda.) y producto obtenido (dcha.)

Con excepción del proceso de obtención de acerita, los procesos descritos anteriormente tienen asociados costes importantes, y además requieren una gran inversión inicial. Por ello, en muchos casos, son procesos que no compensa económicamente debido al bajo valor de mercado de la escoria estabilizada. En muchos casos, además, los resultados obtenidos no permiten su uso en países europeos.

Se ha de señalar también que las tecnologías de vapor pueden ser interesantes en términos de recuperación de energía en las plantas siderúrgicas, especialmente para el proceso de la caja cerrada. Pero se trata de un proceso complejo que hasta ahora no se ha desarrollado.

#### 4.3.1.2 Carbonatación

La técnica de carbonatación se basa en una reacción química en la que el hidróxido de calcio reacciona con el dióxido de carbono formando carbonato cálcico insoluble:



La reacción de carbonatación de los óxidos de calcio (o magnesio) es fuertemente exotérmica (del orden de -150 kJ/mol), mientras que la reacción con los silicatos de calcio o magnesio (minerales utilizados para el secuestro) también es exotérmica pero de un orden inferior. Por su termodinámica favorable, la carbonatación de los hidróxidos de magnesio o de calcio para dar lugar a minerales carbonatados se produce en la

naturaleza, pero a una velocidad muy baja. La principal dificultad, por tanto, del proceso de carbonatación de la escoria LD a escala industrial, es el poder realizarlo a una velocidad adecuada para la industria [SAL 05].

La reacción de carbonatación tiene lugar en un medio previamente humedecido, en el que el  $\text{CO}_2$  se combina con la cal libre de la escoria LD dando lugar al  $\text{CaCO}_3$ . Estas reacciones suponen una reducción de la porosidad del material aumentando su resistencia mecánica. Todo esto pone de manifiesto que el almacenamiento del  $\text{CO}_2$  es permanente y seguro [HUI 05] [TEI 07].

La carbonatación de la escoria LD permitiría estabilizar la cal libre presente en la misma, mediante su reacción con el  $\text{CO}_2$  que se genera en la propia planta siderúrgica. El objetivo de este tratamiento es la generación de carbonato cálcico, compuesto estable que no da lugar a fenómenos de expansión [STO 05].

Se han llevado a cabo estudios de carbonatación de la escoria LD empleando reactores, que trabajan a 200 bares de presión y a  $350^\circ\text{C}$  de temperatura, los cuales están conectados a una fuente de  $\text{CO}_2$ . La escoria LD, molida a un tamaño de grano fino, se mezcla con agua y se introduce en el reactor. Una vez alcanzada la temperatura y la presión deseadas, se inyecta el  $\text{CO}_2$  en la cámara del reactor. Se recogen muestras de agua y de sólido para su análisis, con el fin de determinar el funcionamiento del proceso. Los resultados obtenidos muestran que:

- La reactividad de la escoria con el  $\text{CO}_2$  se relaciona con su tamaño de grano, lo que hace necesario su molienda previa para aumentar la eficacia del proceso (a menor tamaño, mayor contacto entre los compuestos).
- Una presión parcial de  $\text{CO}_2$  de 1.5 bares es suficiente para que tenga lugar la reacción de carbonatación.
- La temperatura no parece afectar al proceso de carbonatación.
- La cinética de la reacción es rápida, una vez se inyecta el  $\text{CO}_2$ , teniendo lugar la reacción en cuestión de minutos.

El análisis muestra también una disminución en el pH de la escoria, pasando de 12,5 a 10,3. Los análisis del lixiviado muestran valores de lixiviación por debajo de los límites permitidos en los vertederos de residuos inertes.

El análisis de las partículas muestra que la carbonatación es un proceso superficial, generándose una capa de  $\text{CaCO}_3$  alrededor de las mismas. Esta capa de  $\text{CaCO}_3$  disminuye la porosidad de la escoria y su permeabilidad a los gases, por lo que el  $\text{CO}_2$  no puede penetrar al interior de las partículas de escoria LD. El  $\text{CaO}$  y  $\text{Ca(OH)}_2$  que se encuentran en el interior de las partículas de escoria LD no reaccionan con el  $\text{CO}_2$  inyectado, por lo que ante una rotura de la partícula de escoria LD, durante su transporte o su aplicación, la cal libre y el hidróxido de calcio quedarían expuestos pudiendo dar lugar a posteriores fenómenos de expansión.

Por tanto, para una total carbonatación de la escoria LD, y en consecuencia la total eliminación de los fenómenos de expansión, es necesario llevar a cabo un proceso previo de molienda, ya que a menor tamaño de partícula mejores rendimientos del proceso. Este hecho hace que la carbonatación de la escoria LD sea un proceso muy costoso debido a la dificultad que entraña la molienda de la escoria LD por su contenido en hierro metálico.

Además, hay que tener en cuenta que, una molienda de la escoria LD a tamaños muy finos la haría inservible para su uso como árido en obra civil (granulometría marcada por la normativa), lo que implica una importante limitación para el proceso de carbonatación.

#### 4.3.2 Tratamientos en caliente

Cuando los requerimientos de expansión son muy rigurosos, como ocurre en Europa (algunos países tienen el límite en 0,5% para su uso como áridos en obra civil), el procesado de la escoria en caliente con el fin de modificar su mineralogía es la única solución. Hasta el momento, los procesos desarrollados son:

- Granulación de la escoria LD o quenching: limita la cal libre que precipita durante el enfriamiento de la escoria LD y, si se combina con agua, hidrata de forma inmediata la cal que se haya podido generar.
- Inyección de sílice: da lugar a reacciones con la cal libre de la escoria LD generando compuestos estables, silicatos.
- Reducción de los óxidos de hierro y separación del hierro metal: tras la separación en caliente del hierro metálico generado, se obtiene un material formado principalmente por  $\text{CaO-SiO}_2$ .

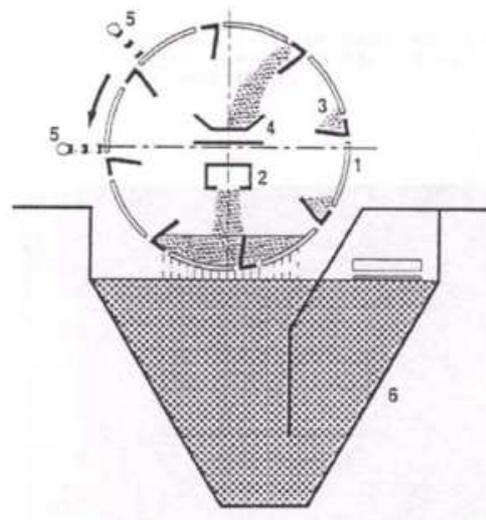
#### 4.3.2.1 Granulación

La granulación consiste en el enfriamiento rápido de la escoria con el fin de evitar la formación de compuestos cristalinos, obteniéndose un material vítreo no expansivo. Esta técnica se emplea ampliamente con la escoria de horno alto para su valorización como materia prima en la producción de cemento debido a que, la escoria granulada, por su carácter amorfo, es más reactiva y posee una mayor actividad hidráulica [OLY 05].

Los principales mecanismos que llevan a disminuir el contenido en cal libre de la escoria LD granulada son:

- El bloqueo de la descomposición del silicato tricálcico ( $C_3S$ ) en silicato bicálcico ( $C_2S$ ) y cal libre.
- La formación de compuestos de espinela estables.
- Aumento de la cal libre atrapada en la fase ferrita de calcio ( $C_2F$ ), debido a la mayor concentración de  $Fe_2O_3$  presente en la escoria granulada.

La forma más común de llevar a cabo la granulación de la escoria LD es con agua a presión, empleando un tambor y un tanque de granulación, tal y como se muestra en la Figura 4.7 [ULI 06].



1) Cilindro 2) Distribuidor 3) Separador axial  
4) Recipiente descarga 5) Purgador 6) Tanque de agua

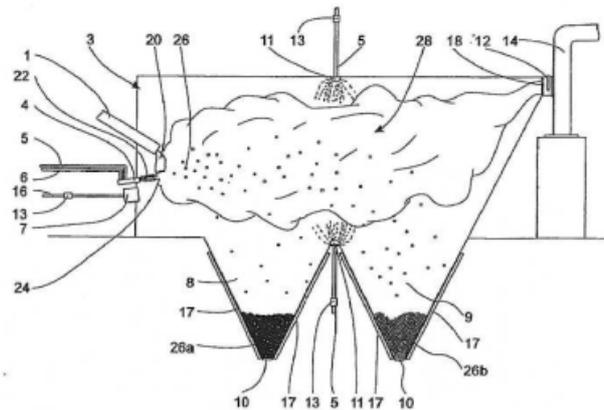
**Figura 4.7.** Tambor y tanque de granulación

Se realizaron estudios en los que se enfriaron con este procedimiento escorias LD y se comparó, mediante difracción de rayos x, los compuestos generados en ellas con los compuestos generados en escorias LD enfriadas lentamente al aire. Se observó como la escoria LD enfriada con este procedimiento tenía carácter vítreo mientras que la escoria enfriada lentamente al aire tenía un carácter cristalino, con presencia de cal libre [GOM 09].

La granulación de la escoria LD mediante una corriente de aire fue estudiada a escala piloto en Alemania por el centro de investigación FEHs, con el objetivo de producir árido para hormigón [MER 06]. El producto obtenido fue una arena con un tamaño de grano comprendido entre los 0.5 mm y 2 mm, y con una densidad relativa de  $3.6 \text{ g/cm}^3$ , muy superior a la densidad típica de la escoria LD. Esta elevada densidad se debe a la oxidación e integración del hierro metálico en la matriz de la escoria durante el proceso de granulación, metal que tradicionalmente era separado de la escoria en su procesado mediante separadores magnéticos.

También a escala piloto, POSCO llevó a cabo pruebas para la granulación de la escoria LD mediante una corriente de aire, con el fin de establecer la influencia de las condiciones del proceso de granulación en el tamaño de grano de la escoria granulada y poder producir fibras de escoria [SEO 07]. La ausencia de cal libre se comprobó por difracción de rayos x (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se ha de mencionar una patente en la que se tiene en cuenta la recuperación de la energía durante el proceso de granulación de la escoria [YER 06]. En el proceso de granulación se emplea una buza supersónica, agua y aire. Según la patente, esta técnica permite la separación entre la escoria con alta densidad (rica en hierro metálico) y la escoria con baja densidad, para su valorización específica. El vapor obtenido durante el proceso de granulación puede ser recogido y reutilizado. En la Figura 4.8 se muestra el sistema anteriormente descrito.



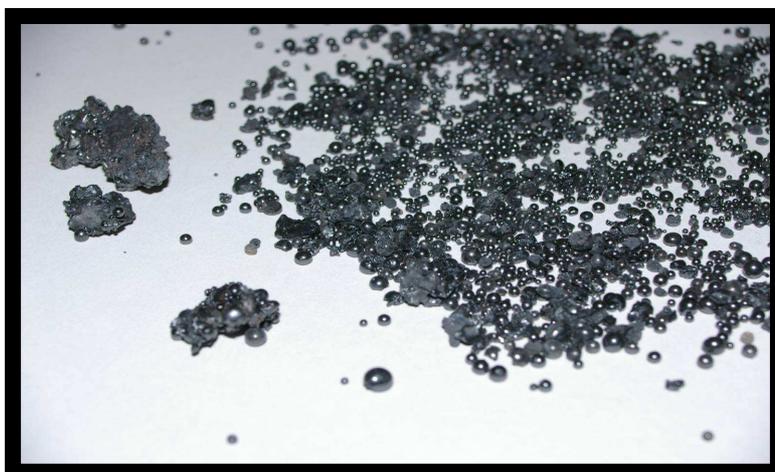
18) Entrada al colector de vapor 24) Buza  
26a) escoria rica en hierro 26b) escoria pobre en hierro

**Figure 4.8.** Diagrama de la buza supersónica de granulación

A escala industrial, se han desarrollado dos tecnologías:

#### A) Proceso Ecomaister

Desarrollado en Corea del Sur para escoria de horno eléctrico pero actualmente empleado para escoria LD [CHA 07]. Se emplea una mezcla de aire y agua obteniéndose un material con un tamaño de grano comprendido entre 0.5 mm y 3 mm, alta densidad y libre de hierro metálico y de cal libre, Figura 4.9. El principal inconveniente radica en que estos resultados se consiguen para escorias con una basicidad inferior a 4, cuando generalmente las escorias de acería LD tienen una basicidad de 5.



**Figura 4.9.** Producto obtenido con el proceso Ecomaister

El proceso Ecomaister ha sido probado a escala industrial para escoria LD, Figura 4.10.



**Figura 4.10.** Planta Industrial Ecomaister

El producto obtenido fue caracterizado para su uso como agregado para hormigón. Los resultados obtenidos muestran la presencia de cal libre, en torno al 1%, en la escoria granulada obtenida.

Se estudiaron otras posibles rutas para la valorización de la escoria granulada, tales como: balasto, material de drenaje, agregado para mezcla bituminosa en carreteras y materia prima para la fabricación de cemento. Hasta el momento ninguna de estas aplicaciones se ha industrializado.

Es importante destacar que la escoria LD no es un material fácil de granular, al contrario que la escoria de horno alto, y requiere una logística compleja. La viscosidad de la escoria LD puede aumentar fácilmente debido a pérdidas de calor durante su transporte, dando lugar a taponamientos en el equipo.

#### **B) Procesos desarrollados por el grupo chino CIMM**

En estos procesos se emplea solamente agua para la granulación de la escoria, a pesar de los riesgos de explosión que entraña. Se desarrollaron diversos procesos, muy similares a los procesos desarrollados para la maduración de la escoria LD, pero en este caso se realiza el tratamiento colada a colada, Figura 4.11 [CIM 10].

Con estos procesos no se mejora la calidad del producto obtenido, su desarrollo se debe a la obligación legal en el país de tener los sistemas de enfriamiento cubiertos, con el fin

de evitar las emisiones de polvo al ambiente que ocurren cuando el enfriamiento se lleva a cabo al aire libre.

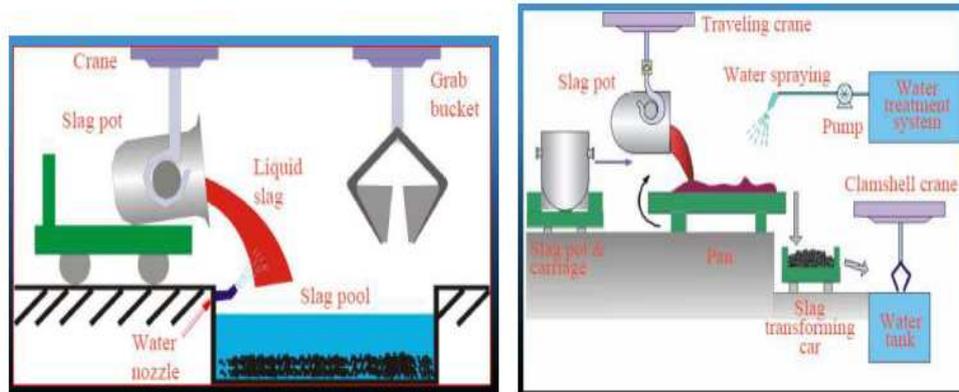


Figura 4.11. Procesos de quenching desarrollados por CIMM

En estos métodos la calidad del producto obtenido no cumple los requerimientos para su uso como agregado en hormigón. Por ello, se desarrolló un nuevo proceso conocido como BSSF (por BaoSteel) o SGP (por CIMM).

### C) Proceso BSSF/SGP

En este proceso se evitan los riesgos de explosión del proceso anterior. El material obtenido se clasifica en tres granulometrías: 1.25 mm – 5 mm, 5 mm – 10 mm y superior a 10mm, lo que lo diferencia notablemente de los materiales obtenidos en los procesos anteriormente descritos.

Otra ventaja importante de este proceso de granulación radica en la posibilidad de recuperar el hierro metálico en forma de chatarra, con las consiguientes ganancias económicas, algo totalmente imposible en los otros procesos de granulación. El proceso BSSF/SGP no es exactamente un proceso de granulación, sino una combinación de maduración acelerada y granulación, Figura 4.12.

El contenido en cal libre del producto final obtenido tiene un valor medio del 2%, existiendo casos en los que se llega hasta el 3.9%, a partir de una escoria LD con un contenido inicial de cal libre del 9.2%. Por tanto, no se puede asegurar totalmente la ausencia de fenómenos de expansión asociados a la cal libre presente.



Figure 4.12. Proceso de granulación BSSF/SGP

El principal motivo por el que se desarrollaron estos procesos de granulación de la escoria LD y ciertas plantas siderúrgicas los han implementado a escala industrial, es de tipo logístico y/o legal debido a las limitaciones para llevar a cabo el enfriamiento de la escoria en espacios abiertos.

Las plantas europeas no tienen estas limitaciones, y por ello estos procesos no se han industrializado ya que en ellos:

- No se recupera el hierro metálico para su uso como chatarra, con el consiguiente impacto económico (procesos Ecomaister y CIMM).
- El contenido en cal libre del producto final no asegura la ausencia total de fenómenos de expansión, lo que limita su uso como árido en hormigones o carreteras.
- El producto que se obtiene es muy fino (1-5 mm), con un tamaño de grano similar a la arena, por lo que habría que llevar a cabo un estudio de sus posibles campos de aplicación.

Se puede concluir, por tanto, que los procesos de granulación con agua presentan importantes desventajas, como son la obtención de un material húmedo, los altos costes de limpieza, la emisión de vapor, el riesgo de explosiones y el tratamiento del agua empleada. Además, el material final obtenido no cumple con los requerimientos necesarios para ser empleado como agregado en hormigón, por lo que estos procesos son cuestionables.

El proceso de maduración para la obtención de Acerita es mucho más sencillo y menos costoso, proporcionando los mismos resultados que los procesos de granulación con agua.

#### 4.3.2.2 Inyección de sílice

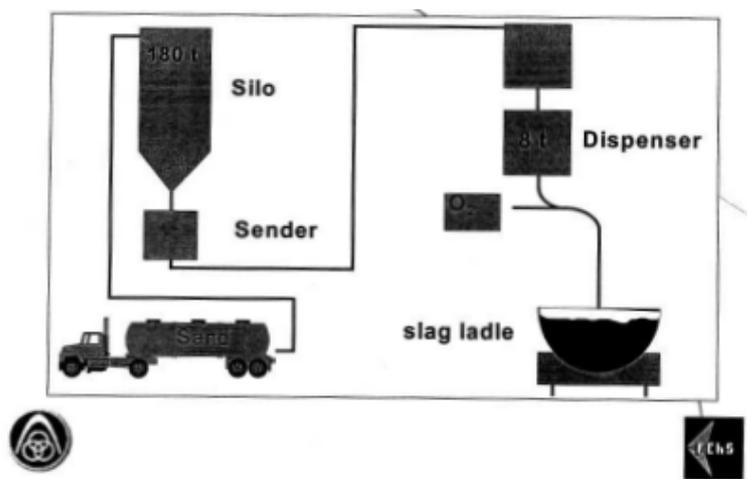
Mediante el proceso de inyección de sílice se lleva a cabo un cambio en la mineralogía de la escoria LD en estado fundido, consiguiéndose un mayor rendimiento que en los procesos de granulación.

Los procesos de inyección para la producción de áridos estables emplean arena, la cual se combina con la cal libre de la escoria LD dando lugar a la formación de silicato bicálcico (C2S). El gas empleado como portador de la arena en la inyección es el oxígeno, el cual se emplea con el objetivo de oxidar el hierro metálico de la escoria y obtener de este modo un buen efecto fundente. Para conseguir la reacción entre la sílice y la cal libre, y en consecuencia el desarrollo de la nueva fase mineralógica C2S, se requiere una buena agitación durante el proceso de inyección.

Las reacciones químicas entre la cal libre y otros óxidos son procesos exotérmicos, aunque el calor generado en estas reacciones puede no ser suficiente para mantener la escoria en estado fundido y conseguir una reacción completa entre la cal y la sílice. Por ello, en muchos casos son necesarias fuentes extras de calor, como por ejemplo la adición de aluminio o de siliciuro de hierro. La principal desventaja de la adición de estos materiales es su alto coste.

El primer proceso de inyección conocido fue implementado en Thyssen Duisburg in 1997, Figura 4.13 [SCH 01]. El objetivo perseguido era conseguir reducir la basicidad de la escoria de 5.5 a valores inferiores a 3. Con ello, se obtendría una escoria estable, susceptible de ser empleada en la construcción de carreteras según los requerimientos de la legislación alemana (5% de expansión para la base y sub-base y 3% para la capa asfáltica).

En el proceso de Thyssen Duisburg la cuchara de escoria está colocada sobre raíles y se transporta rápidamente hasta la planta de estabilización, donde con una lanza se inyecta arena y oxígeno a la escoria fundida. La arena procede de un dispensador de 8 toneladas alimentado por un silo de 180 toneladas de capacidad.



**Figure 4.13.** Sistema inyección Thyssen Duisburg

El tratamiento dura aproximadamente diez minutos, y requiere una supervisión constante de un operador, especialmente al comienzo. Las escorias con una basicidad superior a 5.5 no son tratadas, ya que su viscosidad es muy elevada y no se consigue una buena agitación de la mezcla. A pesar del proceso de oxidación, la recuperación de la chatarra es todavía posible, aunque en menor cantidad [HAN 07].

A partir de este proceso, otras siderurgias realizaron pruebas a escala industrial, Figura 4.14, con el objetivo de eliminar toda la cal libre presente en la escoria LD mediante su reacción con la arena, y evitar la posterior generación y precipitación de cal libre durante el enfriamiento de la mezcla, obteniéndose una basicidad final de la escoria inferior a 1.8.



**Figure 4.14.** Pruebas estabilización escoria LD.

Se observaron numerosos problemas relacionados con el proceso de estabilización y la capacidad para tratar las escorias ya que solamente el 5% de la escoria generada era estabilizada con éxito. Con el fin de establecer los motivos por los que el proceso no funcionaba en otras plantas siderúrgicas, se llevó a cabo un estudio detallado en el que se concluyó que existen dos factores fundamentales que determinan el éxito de la estabilización:

- El tiempo que transcurre entre el vertido de la escoria en la cuchara y la inyección de la arena.
- La temperatura de la escoria en el momento de la inyección.

Estudios realizados muestran que una cuchara de escoria que ha de esperar más de 20 minutos para ser tratada no será estabilizada con éxito. Esto se debe principalmente a que durante el tiempo de espera se produce un descenso en la temperatura de la escoria, lo que hace aumentar su viscosidad y disminuir su capacidad de reacción con la sílice.

Al igual que ocurre con los tratamientos de granulación de la escoria, el proceso de estabilización de la escoria mediante la inyección de arena implica un alto coste por tonelada de escoria tratada. Además, mediante la inyección de sílice los volúmenes de escoria final generados son más altos. Hasta la actualidad, es el único tratamiento capaz de dar un producto final con una expansión inferior al 1%, aunque según el caso, los rendimientos son muy bajos debido a las características de la escoria LD generada y a la logística de las plantas.

#### 4.3.2.3 Reducción y separación del hierro metal

Estos procesos han sido estudiados a lo largo de los años por diversas empresas siderúrgicas, siendo su objetivo la obtención de dos productos:

- Hierro metal para ser reutilizado en el proceso siderúrgico como chatarra.
- Árido de tipo  $\text{CaO-SiO}_2$  con propiedades cementantes para ser empleado como materia prima en la fabricación de cementos.

A continuación se hace una breve descripción de los estudios realizados hasta la actualidad por diferentes empresas siderúrgicas y centros de investigación.

### A) Proceso HSR

En 1999 Holcim propuso a Usinor un proceso desarrollado en 1996 por ATZ-EVU, basado en el uso de carbón como agente reductor, la inyección de  $N_2/O_2$  y aditivos con el fin de alcanzar una basicidad de 1.3, y la adición de aproximadamente 100 kg  $Al_2O_3$  por tonelada de escoria LD [PRO 07]. Este proceso se encuentra patentado [EDL 96].

El producto obtenido se granula con agua y se muele para la recuperación del hierro metal y del cromo. El aporte extra de energía es suministrado por la post-combustión del CO en contacto con el aire caliente. Se asume que la post-combustión es completa y que la escoria se encuentra en estado líquido cuando comienza el proceso. La energía total necesaria para llevar a cabo este proceso es muy alta, y en consecuencia los costes son muy elevados, razón por la que no se continuó más allá con esta investigación, a pesar de que el producto final obtenido  $CaO-SiO_2$  era adecuado para su uso en la producción de cemento.

Durante el desarrollo de este proceso se encontraron una serie de dificultades que, unidas a la alta energía requerida, han hecho que no se haya industrializado:

- La energía generada en el proceso de post-combustión es difícil de transferir al baño de escoria.
- El hierro metálico obtenido tiene un alto contenido en fósforo, haciéndolo inadecuado para su uso como chatarra en el convertidor.

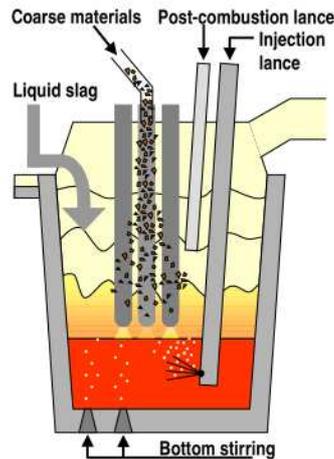
### B) Proceso ZeroWaste

CRM desarrolló un proceso, denominado “Zerowaste” [BOR 07] para la recuperación de:

- Hierro metálico para su uso como chatarra en el proceso siderúrgico.
- Árido similar a la escoria granulada de horno alto (GBFS).
- Polvo con alto contenido en Zn para la industria del zinc.

El proceso fue desarrollado para escoria LD procedente de la producción de aceros inoxidables y de aceros al carbono. La idea general de este proceso es muy similar al proceso HSR (separación del metal tras proceso de reducción) con la diferencia de que en este caso la energía aportada para el proceso es eléctrica.

El horno eléctrico empleado está equipado con diversos sistemas de inyección para las distintas materias primas empleadas, Figura 4.15. La escoria LD se mezcla con cenizas volantes y otros residuos, tales como polvo y lodo de horno alto. El árido obtenido, tras su caracterización, fue clasificado como adecuado para su uso en cemento y/o hormigón.



**Figure 4.15.** Proceso reducción desarrollado por CRM

A pesar de obtener un material adecuado para su uso en la fabricación de cemento, se encontraron los siguientes inconvenientes en el proceso:

- Igual que ocurría en el proceso HSR, el metal obtenido no puede ser empleado como chatarra en el proceso siderúrgico por su alto contenido en fósforo. Esto es debido a que, durante la etapa de reducción, no solo se reducen los compuestos de hierro sino también los compuestos de fósforo, con lo que el fósforo presente en la escoria pasa al metal. Para solucionar este problema, se pensó en añadir una etapa de defosforación del metal fundido, pero esto hacía el proceso muy costoso.
- La energía eléctrica necesaria para fundir la escoria LD es muy alta.

El proceso finalmente se consideró no viable económicamente para las escoria LD de los aceros al carbono, y si para la escoria LD de los aceros inoxidables, debido a la recuperación de metales con alto coste como son el cromo, níquel y molibdeno. A pesar de ello, el proceso nunca fue industrializado.

### C) Proceso desarrollado por Tata Steel

Tata Steel desarrolló en 2006 un proceso de reducción [SRI 06], patentado en el año 2004 [CHN 07]. En este proceso se añade espato flúor como fundente antes del tratamiento, con el fin de mejorar la agitación de la escoria y la deposición del hierro metálico en el fondo de la cuchara. El árido final obtenido es granulado.

En este caso, el reparto del fósforo entre el árido y el metal no se describe, por lo que no se puede asegurar que el metal obtenido sea adecuado para uso en el convertidor. Tampoco se tiene constancia de que el proceso haya sido industrializado.

### D) Proceso CST

En Brasil se llevó a cabo un importante estudio en el año 2006 [IPT 06], para la recuperación del hierro presente en la escoria LD y de una fase mineral para su uso como materia prima en la fabricación del cemento.

En este proceso se emplean residuos de aluminio para la reducción de los óxidos de hierro a hierro metal. La composición de la fase mineral obtenida, añadiendo diferentes cantidades de aluminio, se muestra en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Composición fase mineral proceso CST

	Escoria Inicial	F. Mineral 10% Al	Mineral 15% Al	Mineral 20% Al	Mineral 25% Al
SiO <sub>2</sub>	10.6	13.5	13.6	14.1	12.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.5	1.45	1.27	0.18	0.23
FeO	16.0	3.84	2.29	0.38	0.71
Fe <sup>0</sup>	0.51	1.51	0.80	0.08	0.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.65	19.4	20.8	25.6	31.2
CaO <sub>total</sub>	40.3	47.7	46.6	46.6	45.1
MgO	9.22	10.2	9.53	9.34	8.83
CaO <sub>libre</sub>	5.11	0.44	0.37	0.34	0.27

Solamente se han realizado estudios a escala laboratorio empleando escoria sólida que fue re-fundida. Las fases minerales obtenidas tras la recuperación del hierro metal se emplearon para la fabricación de clínker en un horno rotatorio junto con cal, calcita, bauxita y arena. También se empleó escoria sin tratar para la fabricación del clínker. El objetivo es obtener un clínker con la siguiente composición: 60% C3S, 14% C2S, 9% C3A y 14% C4AF.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

- Las mezclas preparadas resultan difíciles de cocer, y se observa la presencia de cal libre en el clínker.
- Las mejores proporciones de C3A y C4AF se obtuvieron para el clínker fabricado con un 18% de escoria LD sin tratar, posiblemente debido a su contenido en fósforo y manganeso que favorecen la mineralización.
- Los mejores resultados de resistencia mecánica se obtuvieron para el clínker fabricado con un 18% escoria no tratada y para el fabricado con un 30% de fase mineral obtenida tras tratar la escoria LD con un 10% de aluminio.

Los productos obtenidos con escoria sin tratar y con la escoria tratada con un 10% de aluminio, cumplen con las especificaciones más bajas de la legislación brasileña para cementos, aunque se esperaban mejores resultados dado la elevada resistencia a 3 días, Tabla 4.2. Esta falta de resistencia tras un mes de curado se debe posiblemente a la poca presencia de C3S y la presencia de C2S, el cual desarrolla mayor resistencia tras 90 días de curado (no se dispone de este dato).

**Tabla 4.2.** Resistencia mecánica clínker

Resistencia compresión (MPa)	Clínker con 18% escoria LD no tratada	Clínker con 30% escoria LD tratada con 10% Al	Legislación brasileña
3 días	14.9	14.9	8-15
7 días	17.5	17.9	15-25
28 días	27	27.6	25-40

### E) Otras investigaciones

Se han desarrollado dos investigaciones similares al proyecto ZeroWaste:

- El instituto FEhS llevó a cabo un proyecto (RECARC) sobre escorias de aceros inoxidables en un horno EAF piloto, empleando distintos tipos de agentes reductores. La fase metal obtenida en los primeros ensayos contiene hasta un 45% cromo y la fase mineral obtenida se empleará como agregado para asfalto [ADA 07].
- Un estudio basado en procesos de fusión y reducción se desarrolló en Polonia [KAR 07]. En esta investigación, se emplea la fracción mineral obtenida en el proceso como aditivo para cementos o como fertilizante. En este caso, el coste asociado con la defosforación de la fracción metálica se estima que se compensará en un futuro, con el continuo incremento en el coste de vertedero para la escoria.

### 4.4 Conclusiones

Las especificaciones técnicas para el uso de la escoria LD como agregado en obra civil, dependen de los mercados locales y, en consecuencia, varían mucho en función de los países. De acuerdo con estas restricciones, cada planta siderúrgica ha de seleccionar e implementar el proceso de estabilización de la escoria LD más adecuado, tanto desde un punto de vista económico como técnico, garantizando unos valores máximos de expansión para la escoria estabilizada.

En Brasil el valor máximo de expansión permitido para el uso de la escoria LD como agregado es del 2%. En este caso el método más adecuado es la maduración de la escoria, siendo el único inconveniente que presenta que requiere amplios espacios. Si la logística de la planta siderúrgica no permite disponer de espacio para la maduración de la escoria, el método más adecuado sería la granulación.

En el caso de Europa, los requerimientos para el uso de la escoria LD como agregado en obra civil son más estrictos, exigen una expansión inferior al 1%. El único proceso que parece capaz de llegar a estos valores es la inyección de arena. Para que este proceso funcione, es necesario que se cumplan dos condiciones importantes:

- La temperatura de la escoria LD sea suficientemente elevada y homogénea.
- El tiempo que transcurra desde el vertido de la escoria en la cuchara hasta que comienza el tratamiento de estabilización no sea muy largo, para que la temperatura de la escoria no disminuya, lo que rebaja la capacidad de reacción de la cal libre con la sílice.

Debido a que la forma de operación de una planta siderúrgica es difícil de modificar por los elevados costos que esto implica, parece necesario buscar otras formas de estabilización de la escoria LD que satisfagan los requerimientos de expansión europeos. A priori, el uso de un material más reactivo que la arena y que desarrolle un compuesto estable al reaccionar con la cal libre de la escoria es una de las posibles soluciones.

En la presente Tesis Doctoral se ha estudiado el uso de la escoria LD para fabricación de hormigón y cerámica, así como un procedimiento para la estabilización de la cal libre presente en la escoria LD basado en la inyección de sílice pero empleando un material más reactivo y económico, como son las cenizas volantes procedentes de la combustión de carbón pulverizado en una central térmica.



5.

*CARACTERIZACIÓN DE LA  
ESCORIA LD*



## **CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN DE LA ESCORIA LD**

### **5.1 Introducción**

Para la caracterización de la escoria de acería LD se han utilizado diferentes técnicas analíticas, que han permitido establecer con detalle su composición química y mineralógica. Las técnicas empleadas han sido las siguientes:

1. Fluorescencia de rayos X: determinación de la composición química elemental.
2. Difracción de rayos X: determinación de las fases mineralógicas cristalinas.
3. Complexometría: medida del calcio presente como cal libre más portlandita.
4. Termogravimetría: análisis del contenido en portlandita y en calcita.

Combinando la termogravimetría y la complexometría se calcula el contenido en cal libre.

### **5.2 Descripción de las técnicas analíticas.**

#### **5.2.1 Fluorescencia de rayos X.**

La espectrometría de Fluorescencia de rayos X (FRX) tiene como finalidad el análisis químico, tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos comprendidos entre el flúor (F) y uranio (U) que están presentes en las muestras. El estudio de la composición química de los materiales sirve para clasificarlos y determinar su carácter químico.

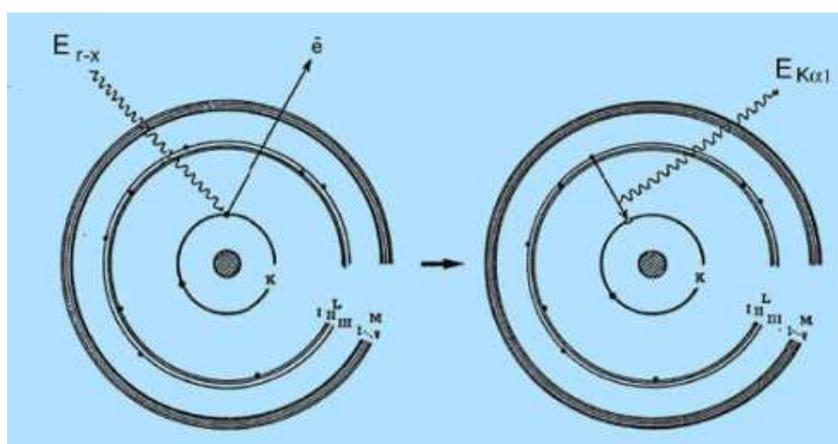
El espectrofotómetro utilizado es de la casa PHILIPS modelo PW2404 con cargador automático "PW2540". El equipo está dotado de un tubo con ánodo de rodio (Rh) con 4 Kw. de potencia, cinco cristales analizadores (Fli 200, Fli 220, Pe, Ge y Px1) y tres detectores: sellado de xenón, centelleo y flujo gaseoso.

#### **Fundamento del método**

El fundamento de la Fluorescencia de rayos-X radica en la existencia de un sistema atómico con distintos niveles de energía y las posibles transiciones electrónicas entre ellos. La medida de la energía de la radiación electromagnética absorbida o emitida en estas transiciones es la base de esta técnica. Los electrones se encuentran en el átomo

distribuidos en distintos niveles y subniveles de energía, ocupando primero aquéllos de menor energía. A este estado de mínima energía del átomo se le denomina estado fundamental.

Al bombardear los átomos con un haz de electrones o de fotones de rayos X de energía suficientemente alta, los electrones de las órbitas internas de los átomos saltan al exterior. Este proceso se llama efecto fotoeléctrico y genera la formación de un ión positivo atómico. Los electrones de las orbitas externas del ión se desplazan a ocupar la vacante en orbitas internas, así el exceso de energía se libera en forma de un fotón de rayos X secundario. Se generan, por tanto, una serie de desplazamientos de electrones, Figura 5.1, que dan lugar a los espectros de rayos X característicos de los elementos que componen la muestra.



**Figura 5.1.** Desplazamiento de los electrones

Cuando se irradia con un haz de rayos X una muestra de composición desconocida, ésta emitirá las radiaciones características de los elementos que la componen, y los detectores de rayos X recogen todos los fotones emitidos por muestra y analizan sus energías.

La energía emitida por la muestra es única para los átomos que la componen y, en principio, no depende de la sustancia química en la que se encuentren, Figura 5.2. Estas radiaciones están originadas por transiciones entre los niveles electrónicos internos, cuyas energías no se ven afectadas por el tipo de enlace existente. Analizando la posición e intensidad de las diferentes líneas presentes en espectro de rayos X de la muestra, se identifican los elementos presentes y su concentración.

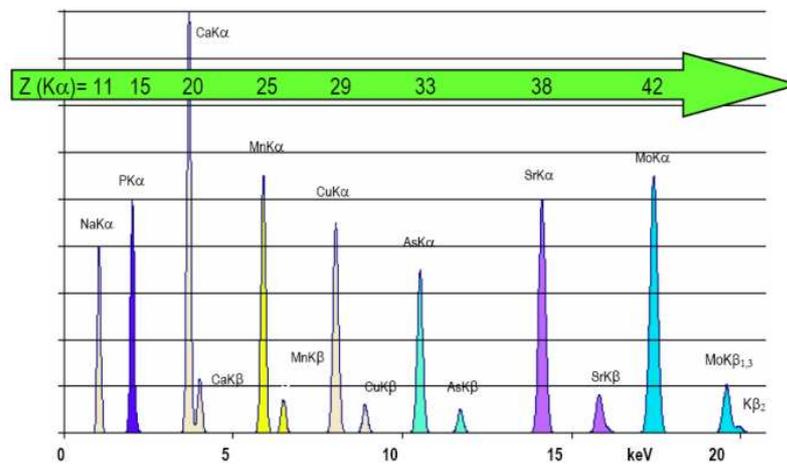


Figura 5.2. Energías características y número atómico

En definitiva, la FRX es la técnica empleada normalmente cuando se quiere conocer con rapidez la composición elemental exacta de una sustancia, pues permite determinar todos los elementos del sistema periódico, desde el flúor hasta el uranio. Mediante la utilización de patrones adecuados es posible realizar el análisis cuantitativo de los elementos presentes.

### 5.2.2 Difracción de rayos X.

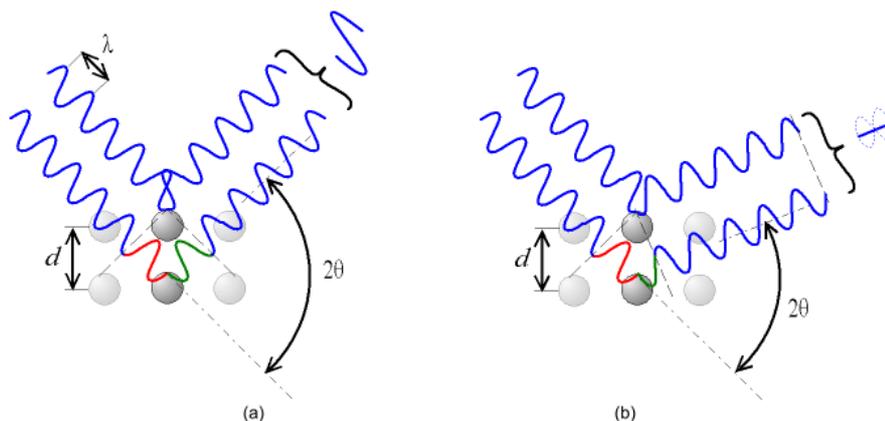
El análisis mineralógico de los compuestos cristalinos presentes en las muestras se llevó a cabo a través de la técnica instrumental de difracción de rayos X. El difractómetro empleado es de la casa PHILIPS, modelo XPERT PRO, equipado con un tubo de ánodo de cobre, óptica de haz incidente con rendija programable de divergencia y atenuador de haz directo.

#### Fundamento del método

El fundamento de las técnicas de difracción se basa en la interacción de una fuente de rayos X con las estructuras cristalinas de un sólido. Una estructura cristalina consiste en la repetición periódica de los átomos o moléculas que lo forman en las tres direcciones del espacio. La unidad básica que se repite se denomina celda unidad.

Sobre esta estructura tridimensional se pueden trazar infinitos planos paralelos, cada uno de los cuales pasará por una serie puntos. A la distancia entre dos planos se llama distancia interplanar “d”, existiendo infinitos planos paralelos a distancias múltiplos de “d”.

Al hacer incidir un haz de rayos X sobre dos de estos planos, el frente de ondas se difracta por el primer plano con un ángulo  $\theta$ , al igual que por el segundo plano. Si los dos frentes de onda no están en fase se genera una interferencia destructiva, anulándose uno al otro, pero si los dos frentes de onda salen en fase, se genera una interferencia constructiva y el haz difractado no se anula siendo detectable, Figura 5.3.



**Figura 5.3.** (a) Interferencia constructiva (b) interferencia destructiva

Por tanto, cuando un haz de rayos X incide en un material cristalino, parte de los rayos lo atraviesan y parte son dispersados por los electrones de los átomos del cristal. La mayor parte de las ondas de los fotones dispersados interfieren y se anulan. En ciertas direcciones, sin embargo, los fotones salen en fase y sus ondas se refuerzan dando lugar a un haz de rayos X difractados, Figura 5.4. Se produce una difracción cuando la distancia que recorre el haz de rayos incidente BCD (Diferencia de camino óptico) es un número entero de longitud de onda, es decir, cuando  $BCD = n\lambda$ , siendo  $n$  un número entero (0, 1, 2, 3...n).

La condición para que una familia de planos paralelos, separados regularmente una distancia  $d$ , difracte un haz incidente de rayos X, se conoce como ley de Bragg y se expresa mediante la ecuación siguiente:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$\theta$  = Ángulo de incidencia

$\lambda$  = Longitud de onda

$d$  = Distancia interplanar de los planos paralelos considerados,

$n$  = Número entero igual o mayor que uno; es el orden de la difracción

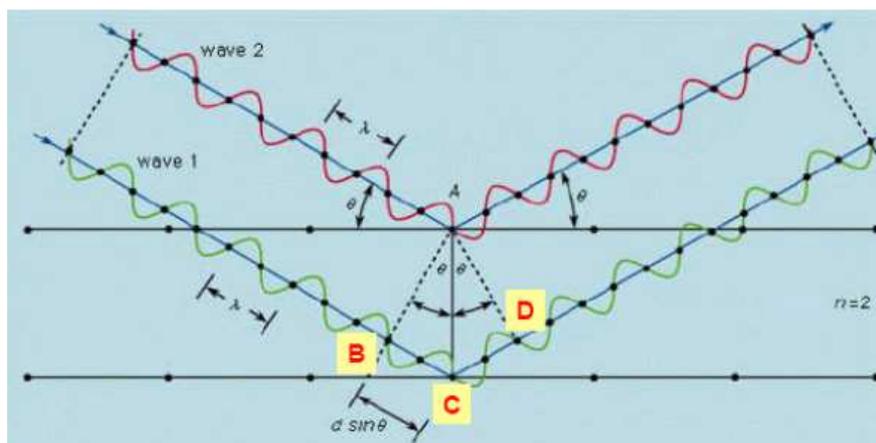


Figura 5.4. Ley de Bragg

La mayor aplicación de la ley de Bragg se encuentra en la interpretación de diagramas de difracción de rayos X de cristales completamente pulverizados (diagramas de polvo). A partir del método de difracción del polvo se determinan los parámetros de la red y en algunos casos las estructuras cristalinas a partir de las intensidades de difracción. Así mismo, la difracción de rayos X en muestras policristalinas permite abordar la identificación de las fases cristalinas presentes, puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico.

### 5.2.3 Complexometría

La cal libre se determina mediante análisis por el método de complexometría, descrito en la norma UNE EN –1744-1 que, en su apartado 18, propone tres métodos diferentes para la determinación de la cal libre en las escorias de fundición de acero.

En el primero de ellos, descrito como método de referencia, se lleva a cabo una solubilización de la muestra con etanodiol en caliente, una filtración y una valoración con ácido clorhídrico. Con este ensayo, se obtiene el óxido de calcio presente en la muestra como cal libre más el que se encuentra en forma de portlandita.

Por tanto, para determinar la cal libre presente en la muestra es necesario determinar el óxido de calcio procedente de la portlandita y restarlo al resultado obtenido con este método.

### Fundamento del método

La valoración complexométrica permite determinar, de forma directa o indirecta, elementos o compuestos mediante la formación de un complejo soluble. En este tipo de valoraciones se utiliza una sustancia, ligando, que forma un complejo poco disociado con un determinado elemento, por lo general un ión metálico. La cantidad de complejo formado se determina, generalmente, mediante una valoración volumétrica cuyo punto final se establece mediante el uso de un indicador que produce un claro cambio de color de la disolución.

Las características que tiene que cumplir una reacción de formación de complejos para poder ser utilizada como valoración volumétrica, son las siguientes.

1. Al añadir el valorante gota a gota, la reacción debe alcanzar el equilibrio químico con rapidez.
2. No deben existir interferencias, es decir, que solamente el ión cuya concentración queremos determinar forme el complejo con el ligando.
3. Que sea posible determinar la finalización de la valoración mediante el agregado de un indicador complexométrico, cuyo color varíe inmediatamente después de alcanzado el punto de equilibrio.

#### 5.2.4 Termogravimetría y análisis térmico diferencial

El análisis térmico diferencial y la termogravimetría se realizaron en un equipo SDTA851, que trabaja desde temperatura ambiente hasta los 1600°C, en atmósfera controlada o en aire.

### Fundamento del método

El análisis térmico consiste en el estudio de los cambios físicos y químicos de los materiales durante su calentamiento. Los cambios físicos están relacionados con las transformaciones polimórficas (por ejemplo, del  $\alpha$ -cuarzo trigonal al  $\beta$ -cuarzo hexagonal), reacciones de descomposición y entre compuestos, y con la fusión del material. Los procesos químicos pueden ser diversos:

- Descomposición:  $\text{Ca}(\text{CO}_3) \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
- Deshidratación:  $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{SO}_4) + 2\text{H}_2\text{O}$
- Descomposición:  $\text{Fe}(\text{CO}_3) \rightarrow \text{FeO} + \text{CO}_2$
- Descomposición e intercambio:  $\text{Ca}(\text{CO}_3) + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{SiO}_3) + \text{CO}_2$

Una característica importante de las alteraciones térmicas de los materiales es el cambio de peso, relacionado con la pérdida de los componentes volátiles  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , etc. Algunas reacciones producen calor y tienen lugar espontáneamente, una vez alcanzada la temperatura necesaria (reacción exotérmica). En otros casos, el material calentado necesita un aporte adicional de calor para empezar y desarrollar la reacción (reacciones endotérmicas).

El análisis térmico diferencial (ATD), es una técnica en la que se miden las variaciones de temperatura entre dos sustancias cuando se someten ambas a un calentamiento programado. Una es la muestra objeto de estudio y la otra un material inerte de referencia que suele ser corindón calcinado ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). En el material inerte las variaciones de temperatura no se manifiestan, mientras que en la muestra problema se producen reacciones endotérmicas o exotérmicas que vendrán reflejadas en la gráfica correspondiente.

Cuando en la muestra se producen reacciones exotérmicas, el calor que se genera calienta la muestra más rápidamente que el propio horno. Durante las reacciones endotérmicas, el aporte de calor externo se gasta en mantener la reacción y la temperatura del material no sube hasta que ésta acaba. El módulo de registro de datos refleja las diferencias de temperatura durante todo el proceso de calentamiento mediante una curva térmica diferencial. Las reacciones exotérmicas y endotérmicas aparecen en estas curvas en forma de picos positivos y negativos respectivamente.

La termogravimetría (TG) determina las variaciones de masa de la muestra con la temperatura y/o el tiempo, en una atmósfera específica. En el registro de una curva termogravimétrica, la ordenada representa la variación de masa y la abscisa refleja el incremento de temperatura y/o el tiempo. Conocidos los compuestos presentes en la muestra, se puede establecer la relación de la pérdida en masa a una temperatura determinada con dichos compuestos. Así, por ejemplo, la deshidratación de la portlandita tiene lugar en torno a  $450^\circ\text{C}$  y la descarbonatación de la calcita en torno a  $750^\circ\text{C}$ .

### 5.3 Caracterización de la escoria LD

Se analizaron muestras de escoria LD procedentes de dos acerías, A y B, con el objetivo de determinar si existen diferencias sustanciales en su composición química según la acería de la que procedan.

La escoria LD generada en una la acería A es llevada a una planta de tratamiento para la recuperación del hierro metálico y, tras este proceso, la escoria LD es cribada y clasificada en tres tamaños: 0/10 mm, 10/19 mm y 19/50 mm. La fracción 0/10 mm con bajo contenido en fósforo se recicla a través del sinter, el resto es enviada al vertedero. Se analizaron las diferentes granulometrías en la que es clasificada, con el fin de determinar si existe variación de su composición en función del tamaño de grano de la escoria.

La escoria LD generada en la acería B no experimenta ningún tratamiento de cribado y, tras recuperar el hierro metálico, es enviada al vertedero.

#### 5.3.1 Composición química de la escoria LD.

Una vez recibida las muestras de escoria LD en el laboratorio se procedió a su secado a 105°C hasta peso constante y posterior molienda a tamaño de partícula inferior a 100 µm. A continuación se determinó su composición química elemental por Fluorescencia de rayos X.

Los resultados medios obtenidos para las muestras analizadas se muestran en la Tabla 5.1. De forma general, la composición química de las muestras de escorias LD, procedentes de la acería A y de la acería B, no difieren de forma sustancial. A partir de los resultados obtenidos se observa como:

- Para todas las muestras de escoria LD, hay mayor presencia de óxidos de carácter básico, lo que confiere un carácter básico a las escorias.
- El contenido en óxido de calcio es elevado y en alúmina es bajo.
- La escoria LD procedente de la acería B tiene un menor contenido en óxido de calcio así como un mayor contenido en óxido de magnesio, óxido de hierro y sílice que las escorias procedentes de la acería A.

- En las muestras de escoria LD de A, se observa como el contenido en óxido calcio y alúmina tiende a aumentar con el tamaño de partícula, mientras que el contenido en óxido de hierro y sílice disminuye.

A pesar de estas diferencias, se puede considerar que la composición química de las muestras de escoria LD es similar dado que, al tratarse de un subproducto, su composición química variará ligeramente de colada a colada (+/- 3%).

**Tabla 5.1.** Composición química media muestras escorias LD expresada en % en masa.

Escoria LD	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ppc
B	14.41	3.12	31.52	39.25	5.46	0.05	0.1	0.5	3.56	1.11	0.89
A (0-10) mm	14.03	3.50	26.30	44.31	3.89	0.03	0.1	0.57	4.04	1.25	1.78
A (10-19) mm	13.22	4.36	27.15	44.31	3.88	0.04	0.03	0.62	4.62	1.26	1.02
A (19-50) mm	11.36	8.05	22.16	48.60	3.34	0.04	0.02	0.62	3.90	1.30	2.50

### 5.3.2 Análisis mineralógico de la escoria LD

Para llevar a cabo el análisis mineralógico de las muestras de escoria LD por DRX se procede a su secado a 105°C y posterior molienda a un tamaño de grano inferior a 45µm. En las Figuras 5.5-5.8 se muestran los difractogramas obtenidos para cada muestra de escoria LD. Las fases cristalinas presentes en las escorias LD se recogen en la Tabla 5.2.

**Tabla 5.2.** Fases cristalinas presentes en las escorias LD

	Escoria B	Escoria A 0/10 mm	Escoria A 10/19 mm	Escoria A 19/50 mm
Larnita $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	X	X	X	X
Esrebrodolskita: $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	X	X	X	X
Cal libre CaO	X	X	X	X
Portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$	X	X	X	X
Calcita $\text{CaCO}_3$	X	X	X	X
Cuarzo $\text{SiO}_2$	X	X	X	
Wustita FeO	X	X	X	X
Silicato de calcio- magnesio $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	X	X	X	X
Periclasa MgO	X			

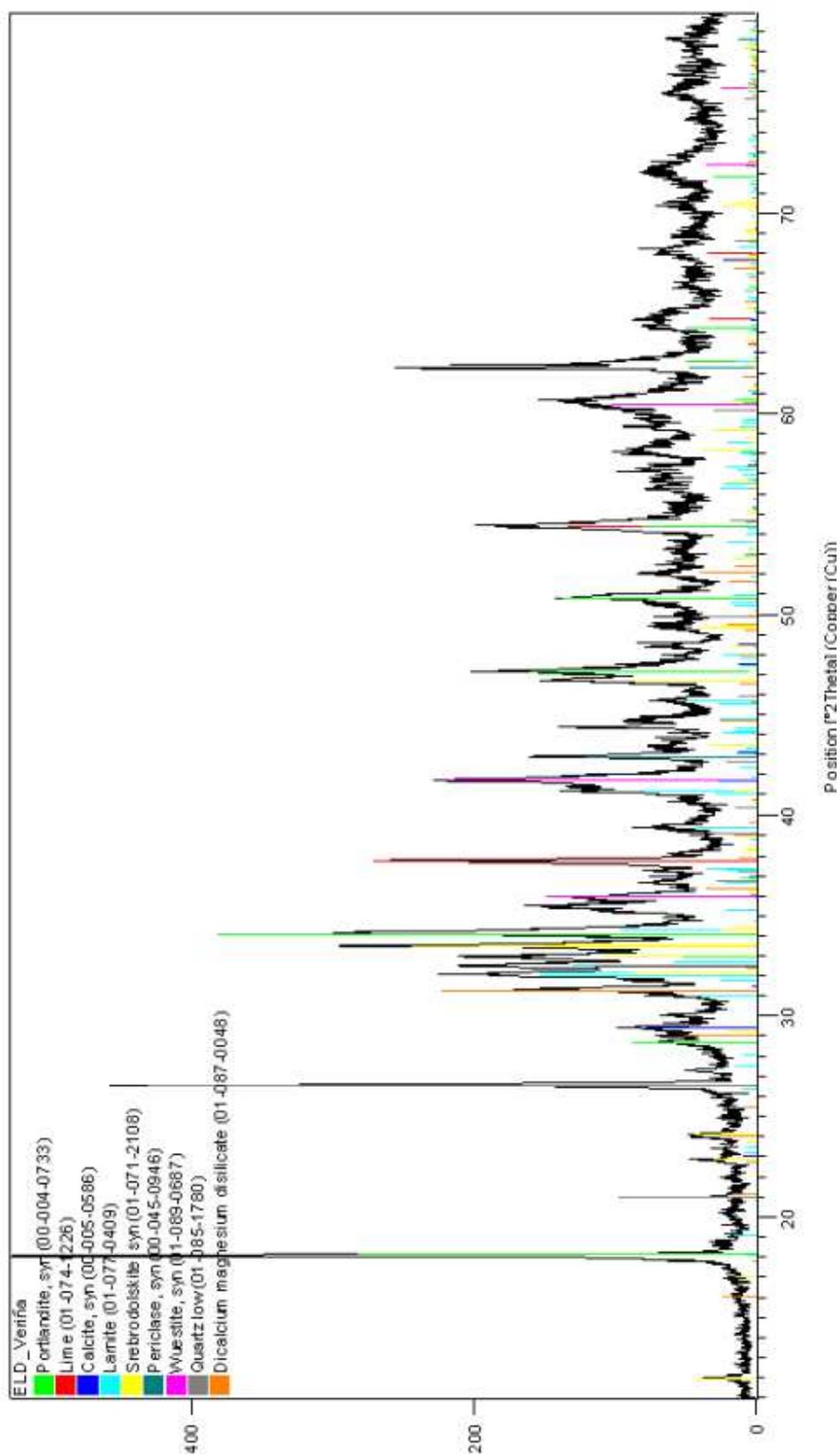


Figura 5.5. Difractograma escoria LD acería B

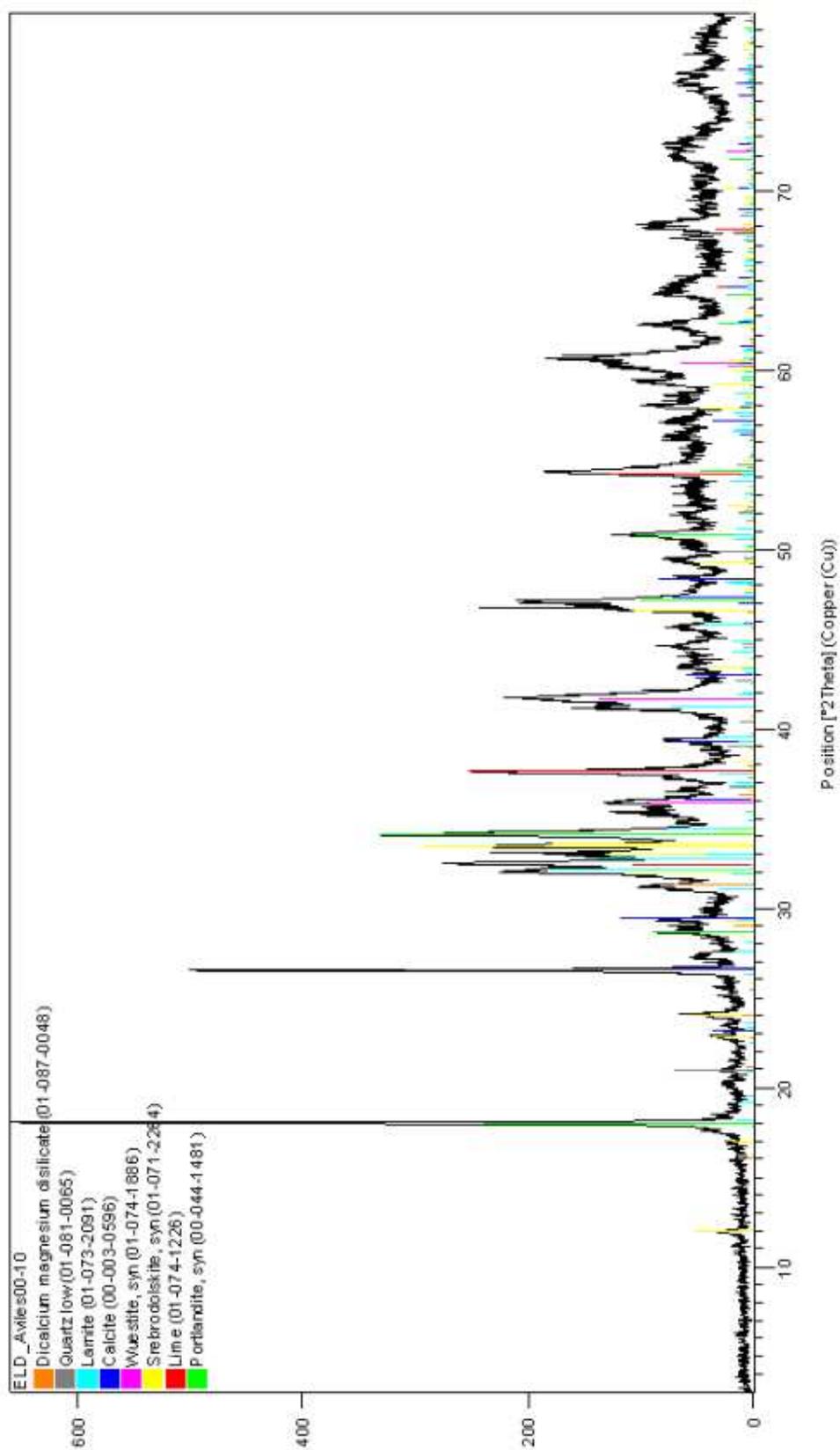


Figura 5.6. Difractograma escoria LD acería A (0-10) mm

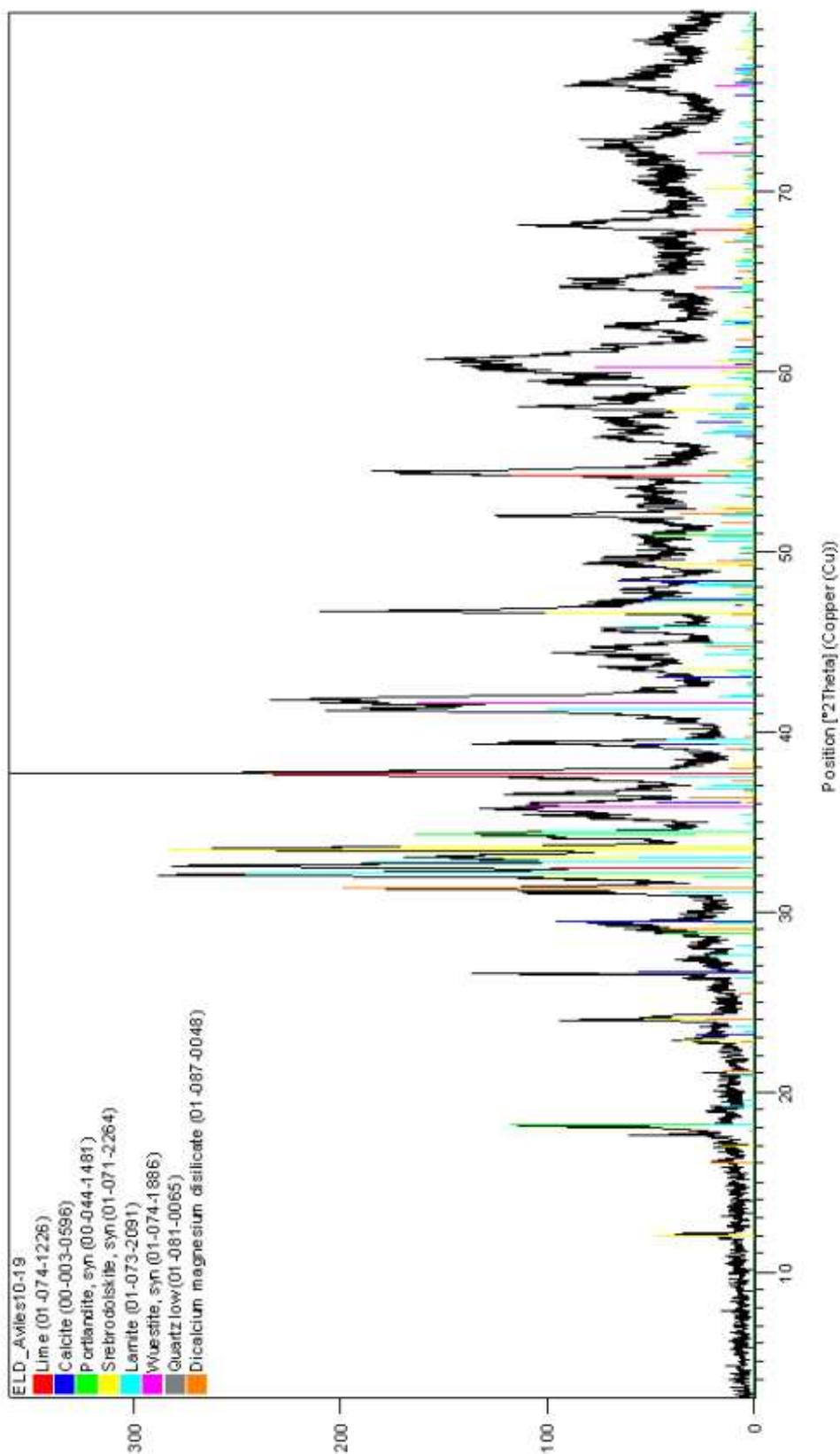


Figura 5.7. Difractograma escoria LD acería A (10-19) mm

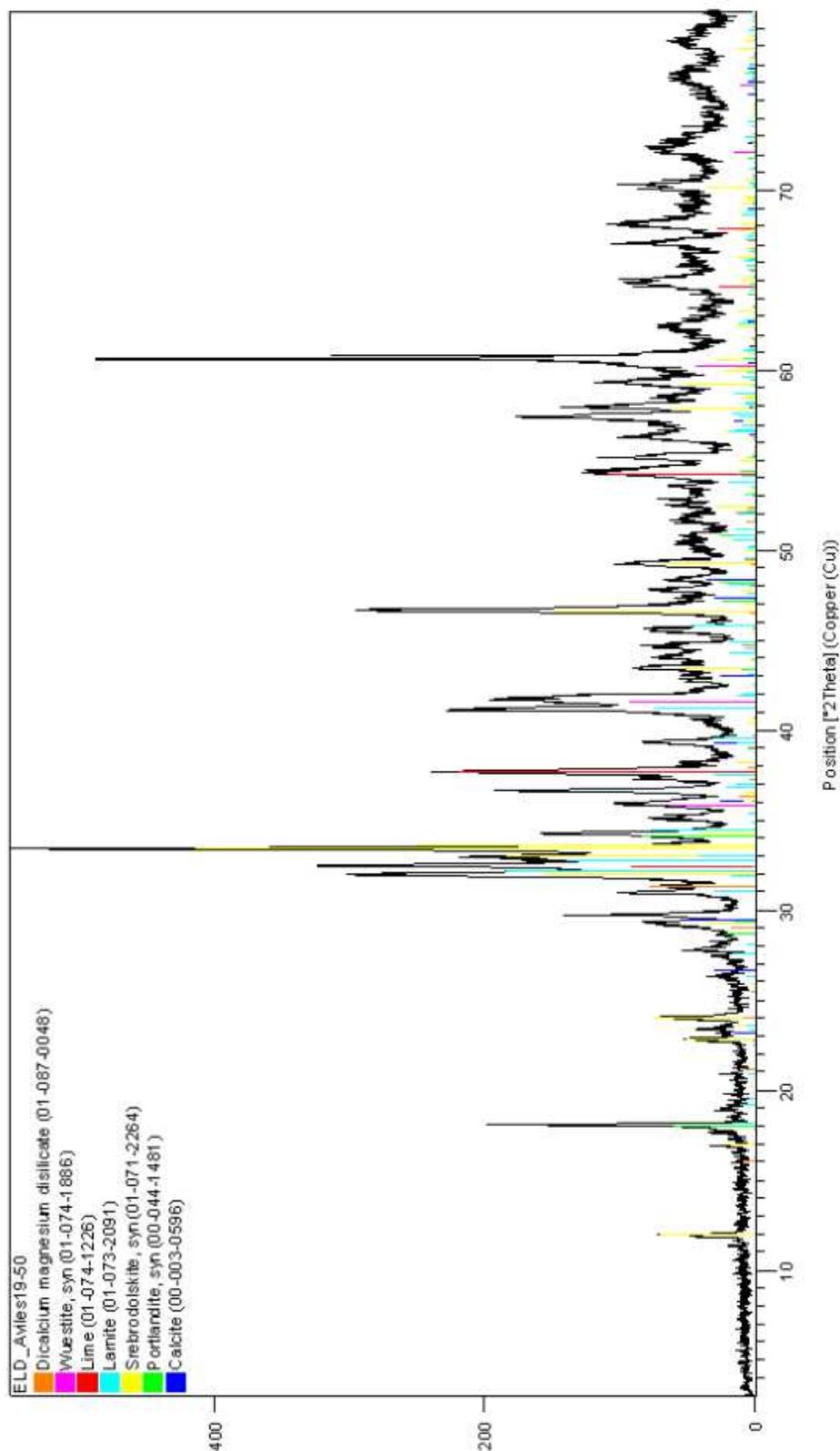


Figura 5.8. Difractograma escoria LD acería A (19-50) mm

Representando en el diagrama ternario  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$  la composición química de la escoria LD de la acería B, y suponiendo que entre los tres óxidos suman el 100%, se obtiene el punto P de la Figura 5.9. Este punto se encuentra dentro del triángulo de compatibilidad de los compuestos  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-CaFe}_2\text{O}_4$ .

De estos compuestos, dos de ellos,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  y  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , se identificaron por DRX como componentes de la escoria LD. El otro compuesto,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , no se identificó lo que puede deberse a que su concentración es baja o bien a que el resto de elementos presentes en la muestra hacen que no se llegue a formar al no seguirse de forma exacta el diagrama ternario.

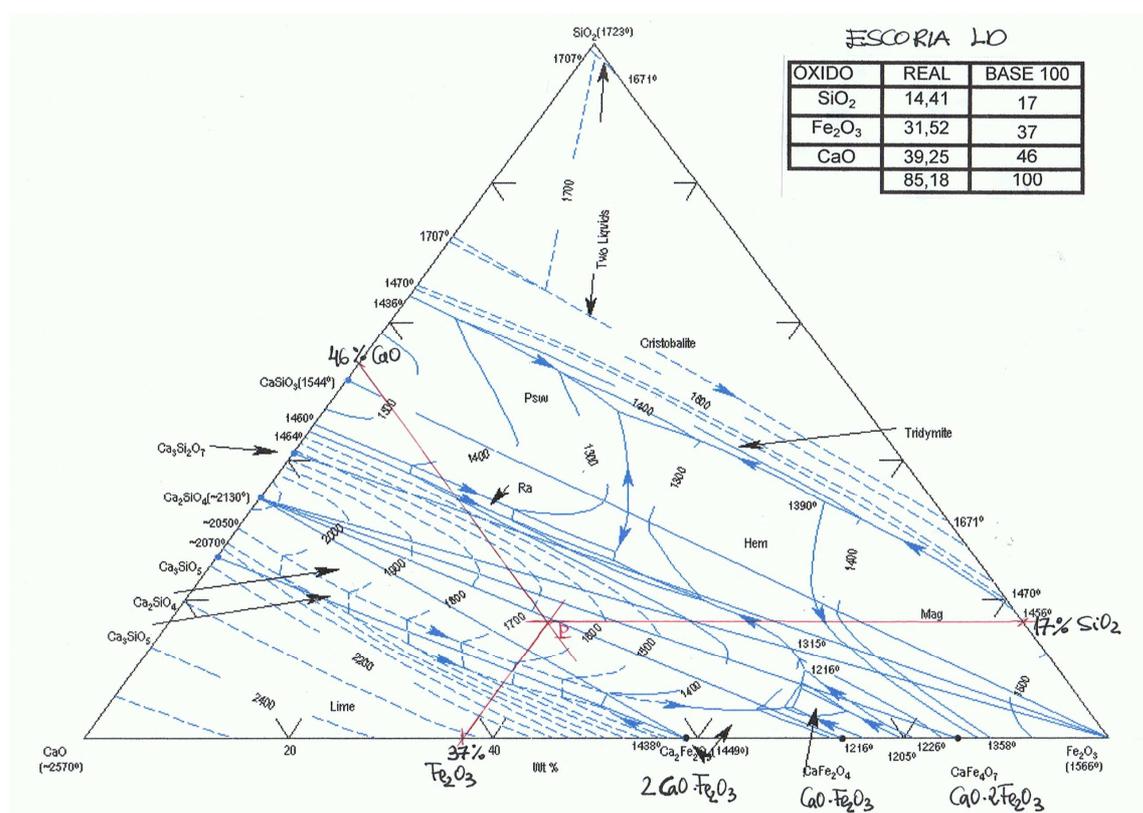


Figura 5.9. Diagrama ternario  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$

Los resultados de la DRX muestran como el calcio presente en las escorias LD, en torno a un 40-50% expresado como CaO, se encuentra formando distintos compuestos: silicato, ferrita, carbonato, hidróxido y óxido. De todas ellas, el óxido (cal libre) es el que da lugar a los fenómenos de expansión por hidratación que impiden el uso de la escoria LD como árido en obra civil.

### 5.3.3 Contenido en cal libre, calcita y portlandita en la escoria LD.

Para determinar el contenido en cal libre, calcita y portlandita se han de combinar dos técnicas:

- Complexometría: determinación del contenido en óxido de calcio correspondiente a cal libre+ portlandita.
- Termogravimetría: determinación del contenido en portlandita.

Tras el secado de las muestras a 105°C se procede a determinar la cantidad de CaO de las escorias LD procedente de la cal libre + portlandita siguiendo la norma UNE EN 1744-1. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.3.

**Tabla 5.3.** % CaO procedente de la cal libre+portlandita

Escoria LD	B	A (0-10) mm	A (10-19) mm	A (19-50) mm
% CaO	9,51	10,02	7,45	6,4

Mediante un análisis termogravimétrico se determinó el contenido real de portlandita y calcita en las muestras de escoria LD.

Como ya se ha comentado anteriormente, mediante el estudio termogravimétrico y el análisis térmico se pueden conocer las transformaciones que suceden durante el calentamiento de la escoria LD. A partir de la composición mineralógica de la escoria, las transformaciones esperadas son:

1. Descomposición de la portlandita por deshidratación:  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Calor} \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ .
2. Descomposición del  $\text{CaCO}_3$  por descarbonatación:  $\text{CaCO}_3 + \text{Calor} \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
3. Cambio alotrópico del silicato bicálcico entre las fases beta y gamma, belita y larnita.

Los termogramas obtenidos para las muestras de escoria LD se muestran en las Figuras 5.10 a 5.13.

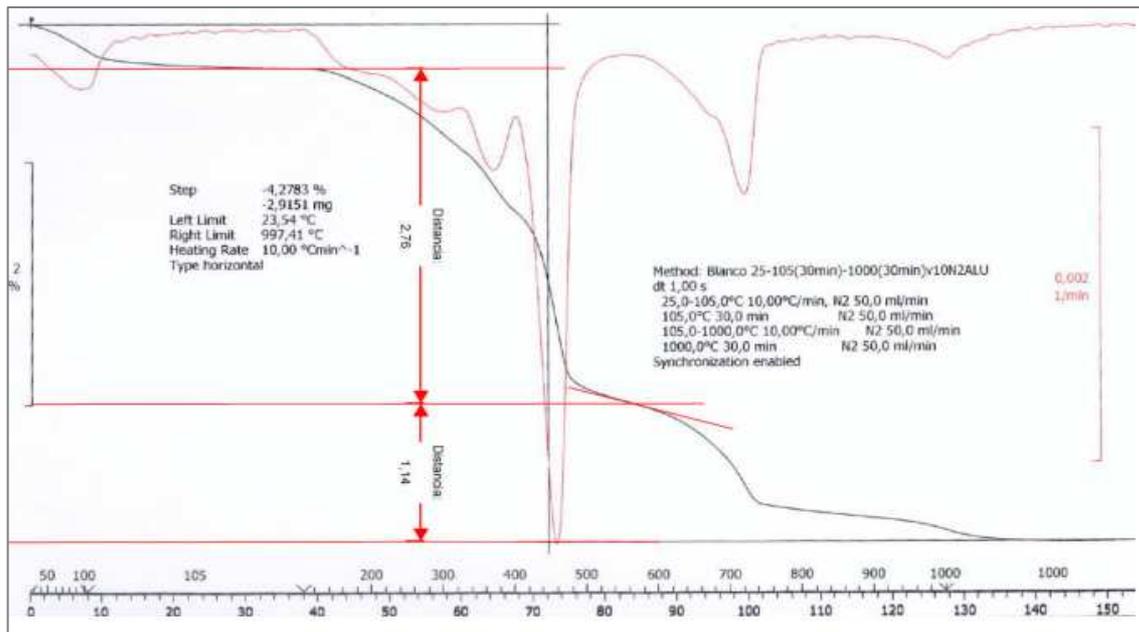


Figura 5.10. Termograma Escoria LD acería B

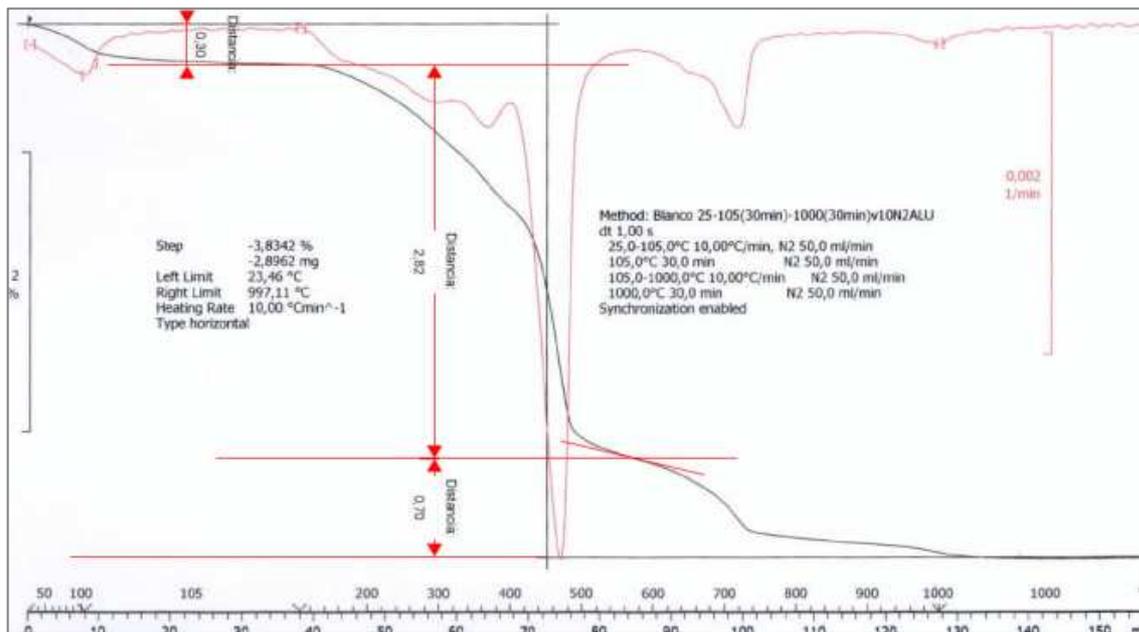


Figura 5.11. Termograma Escoria LD acería A (0-10) mm

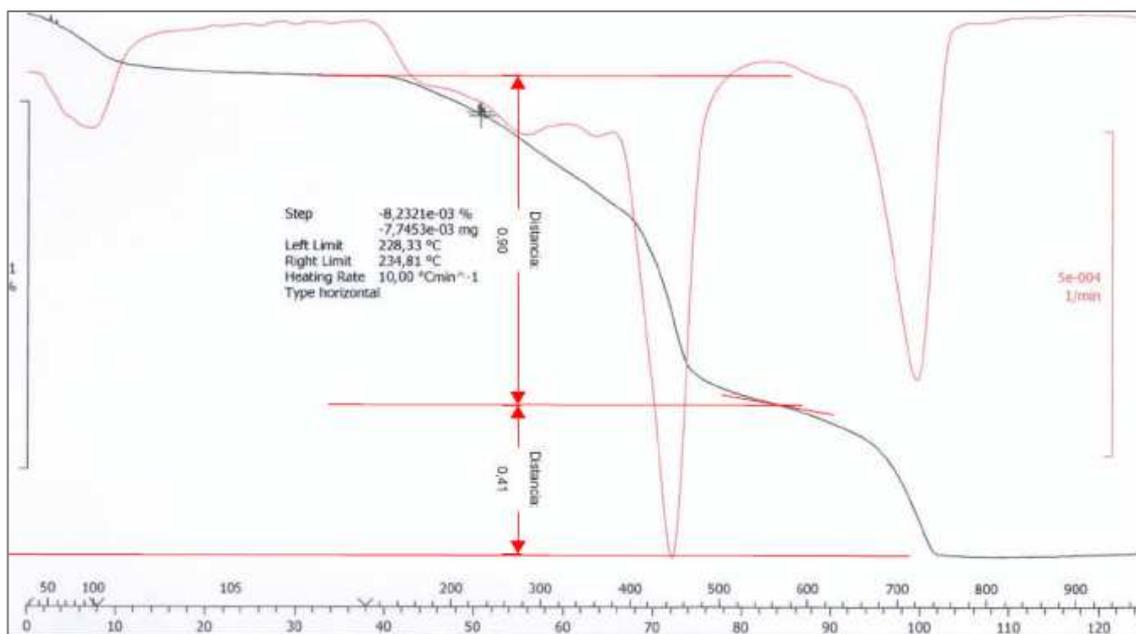


Figura 5.12. Termograma Escoria acería A (10-19) mm

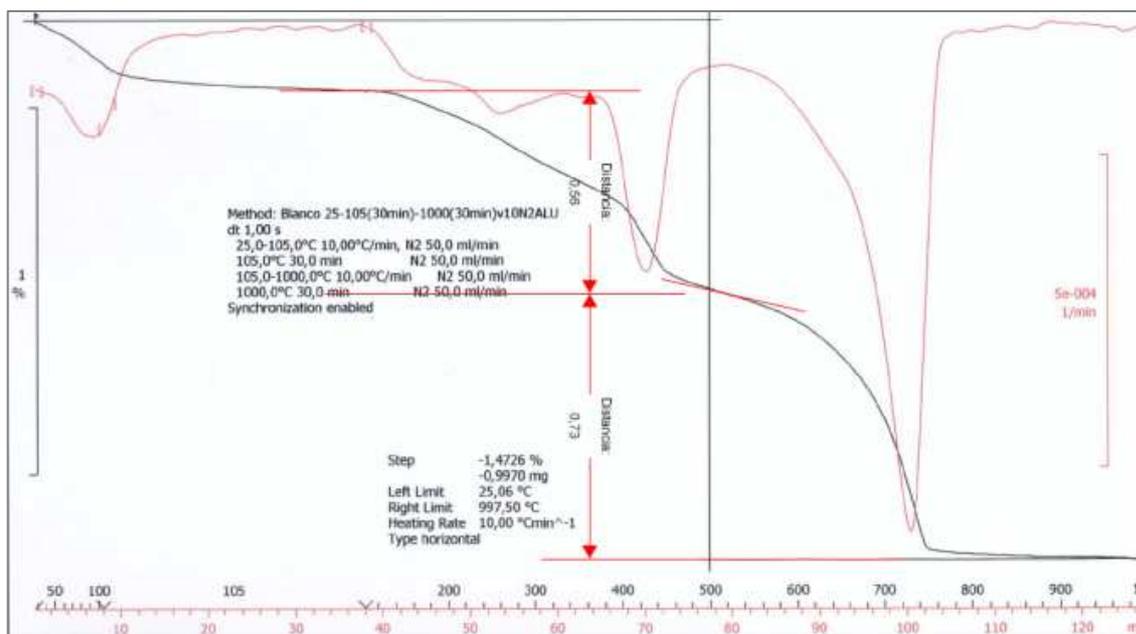


Figura 5.13. Termograma Escoria LD acería A (19-50) mm

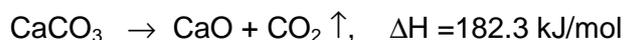
En los termogramas obtenidos se observan dos picos originados por pérdidas de peso de la muestras. A partir del análisis de productos volátiles desprendidos se ha determinado que son vapor de agua y dióxido de carbono respectivamente.

Teniendo en cuenta el análisis mineralógico de las escorias LD, se puede concluir que la pérdida de agua se corresponde con la deshidratación de la portlandita y la pérdida de dióxido de carbono con la descarbonatación de la calcita.

- Pico 1: Intervalo de temperatura 370°C-450°C: se corresponde con la reacción endotérmica de descomposición del hidróxido de calcio presente en la escoria LD:



- Pico 2: Intervalo de temperatura 650°C,-780°C: se corresponde con la reacción endotérmica correspondiente a la descomposición del carbonato de calcio:



La pérdida en masa correspondiente a cada pico, para cada una de las muestras de escoria LD se recoge en la Tabla 5.4.

**Tabla 5.4.** Pérdida en masa expresada en % masa.

Escoria LD	B	A (0-10) mm	A (10-19) mm	A (19-50) mm
Pico 1	2,76	2,82	0,90	0,56
Pico 2	1,14	0,70	0,41	0,73

La cantidad de portlandita y calcita presentes en las muestras de escoria LD, y calculada a partir de la pérdida en masa de los termogramas, se muestra en la Tabla 5.5.

**Tabla 5.5.** % Portlandita y Calcita presente en las escorias LD

Escoria LD	B	A (0-10) mm	A (10-19) mm	A (19-50) mm
% Ca(OH) <sub>2</sub>	11,35	11,59	3,70	2,30
% CaCO <sub>3</sub>	2,59	1,59	0,93	1,66

Calculando el contenido en CaO de la portlandita y restando este valor al resultado obtenido en la Tabla 5.3, se obtiene el contenido real en cal libre en las muestras de escoria LD, Tabla 5.6.

**Tabla 5.6.** % Cal libre en las escorias LD

Escoria LD	B	A (0-10) mm	A (10-19) mm	A (19-50) mm
% CaO libre	0,92	1,25	4,65	4,72

En definitiva, el contenido en cal libre, portlandita y calcita de las muestras de escoria LS se recoge en la Tabla 5.7.

**Tabla 5.7.** % Portlandita, Calcita y Cal libre presente en las escorias LD

Escoria LD	B	A (0-10) mm	A (10-19) mm	A (19-50) mm
% Ca(OH) <sub>2</sub>	11,35	11,59	3,70	2,30
% CaCO <sub>3</sub>	2,59	1,59	0,93	1,66
% CaO libre	0,92	1,25	4,65	4,72

Para las escorias LD de la acería A, se observa como:

- El contenido en portlandita disminuye, y el contenido en cal libre aumenta, a medida que aumenta el tamaño de la partícula de la escoria. Este fenómeno se explica debido a que la portlandita se genera por la hidratación de la cal libre, al entrar en contacto con agua o con la humedad ambiental. En la escoria LD de mayor tamaño, la cal libre se encuentra embebida en el interior de las partículas y no se hidrata.

Por el contrario, a menor tamaño de partícula, más cantidad de cal libre queda expuesta a hidratarse de manera natural.

- La carbonatación, consecuencia de la exposición al CO<sub>2</sub> ambiental, no sigue un patrón como la hidratación.

## 5.4 Conclusiones

El componente mayoritario de las escorias LD es el calcio. Este elemento puede encontrarse presente formando distintos compuestos: óxido, hidróxido, carbonato, silicato, ferrita...

La cal libre es el compuesto más perjudicial para la valorización de la escoria LD como árido en obra civil debido a que al entrar en contacto con el agua se hidrata, dando lugar a la portlandita, compuesto de mayor volumen. Esta transformación genera fenómenos de expansión que pueden ocasionar la aparición de grietas en los materiales en los que se haya empleado la escoria LD como árido.

Para el uso de la escoria LD como materia prima en la fabricación de piezas cerámicas de arcilla cocida, la presencia de cal libre puede dar lugar a la generación de eflorescencias o caliches en la superficie de las piezas.

Por ello, para un empleo seguro de la escoria LD en estos sectores, es necesario eliminar o disminuir al máximo su contenido en cal libre.

Es importante tener en cuenta que la portlandita y la calcita son compuestos que se generan por la hidratación y/o carbonatación de la cal libre durante el enfriamiento, procesado y almacenamiento de la escoria LD. Se trata, por tanto, de procesos incontrolados que pueden dar lugar a resultados variables en función, por ejemplo, de la humedad ambiental o la lluvia. Por ello, a la hora de buscar rutas para la valorización de la escoria LD hay que tener en cuenta estos dos compuestos, especialmente la portlandita dado que puede experimentar un proceso de carbonatación y generar fenómenos de expansión con los correspondientes daños sobre los materiales donde haya sido empleada.



6.

*ESCORIA LD COMO ÁRIDO  
PARA HORMIGONES*



## **CAPÍTULO 6. ESCORIA LD COMO ÁRIDO PARA HORMIGONES**

### **6.1 Introducción**

Para determinar la viabilidad del uso de la escoria LD en la fabricación de hormigones, es necesario acudir a textos normativos en los que, bien de forma directa o diferida, podamos ubicar este material.

En esta Tesis Doctoral se ha estudiado la viabilidad del uso de la escoria LD como árido para la fabricación de hormigones en España. La Instrucción Española del Hormigón Estructural, EHE, es la referencia técnica en la que se describen las características que deben reunir los áridos utilizados en la fabricación de hormigones. Por tanto, para la valorización de la escoria LD como árido para hormigones, estudiaremos si la escoria LD cumple con los requisitos establecidos en dicha instrucción para los áridos.

### **6.2 EHE-08**

La EHE ha evolucionado en diversas actualizaciones, encontrándose en el momento actual en la aprobación del 2008 EHE 0 [MIN 08]. Ésta es una norma de ámbito nacional, por lo que si se cumplen los requisitos aquí expuestos se garantiza poder usar la escoria LD para hormigón en el territorio nacional.

Los requisitos para el empleo de un material granular como árido para la fabricación de hormigones, se establecen en el Artículo 28º “Áridos” del Real Decreto 1247/2008 de 18 de julio, por el que se aprueba la EHE-08.

En dicho Artículo, se especifica que las características de los áridos deben permitir alcanzar la adecuada resistencia y durabilidad del hormigón que con ellos se fabrica. Este hecho implica el cumplimiento de una serie de especificaciones técnicas, contenidas en su mayoría en la norma europea armonizada EN 12620:2003: “Áridos para hormigón”. A continuación se indican las propiedades a determinar en los áridos, junto con la norma UNE a seguir para su determinación:

1. Granulometría de los áridos: Artículo 28.4.
  - Contenido en finos UNE EN 933-1.

- Equivalente de arena UNE EN 933-8 (para fracción 0/4).
2. Forma del árido grueso: Artículo 28.5.
    - Índice de lajas UNE EN 933-3.
  3. Requisitos físico-mecánicos: Artículo 28.6.
    - Absorción y densidad UNE EN 1097-6.
    - Resistencia a la fragmentación (fracción 6.3/10) UNE EN 1097-2.
    - Estabilidad frente a ciclos de  $MgSO_4$  (fracción 6.3/10) UNE EN 1367-2.
    - Terrones de arcilla UNE 7133.
  4. Requisitos químicos: Artículo 28.7.
    - Cloruros Apartado 7 UNE EN 1744-1.
    - Sulfatos solubles Apartado 12 UNE EN 1744-1.
    - Compuestos totales de azufre Apartado 11 UNE EN 1744-1.
    - Materia orgánica (fracción 0/4) Apartado 15.1 UNE EN 1744-1 (fracción granulométrica 0/10).
    - Partículas ligeras Apartado 7 UNE EN 1744-1.
    - Reactividad álcali-árido UNE 146509 EX.

Como áridos para la fabricación de hormigones pueden emplearse áridos gruesos (gravas) y áridos finos (arenas), rodados o procedentes de rocas machacadas, así como escorias siderúrgicas y, en general, cualquier otro tipo de árido que permita la fabricación de hormigón con las prestaciones adecuadas.

En el caso de usar áridos reciclados, se seguirá lo establecido en el Anejo 5 “Recomendaciones para la utilización de hormigones reciclados”. Para el uso de áridos siderúrgicos, como es el caso de este estudio, es necesario comprobar previamente que éstos son estables.

Se ha de prestar especial atención a la exigencia de ausencia de reactividad de los áridos con los álcalis del cemento, que podrían producir expansiones a largo plazo que comprometerían la durabilidad del hormigón.

Con el objetivo de determinar si la escoria LD cumple con los requerimientos incluidos en el Artículo 28 de la EHE-08, se han llevado a cabo en el laboratorio los ensayos anteriormente mencionados sobre las fracciones que se obtienen en la planta de tratamiento de la escoria LD de la acería A.

A continuación se presenta una breve descripción y los valores límite que han de cumplir los áridos para cumplir los requerimientos de la EHE-08.

### 6.2.1 Granulometría de los áridos

Los áridos se deben designar de acuerdo con su menor y mayor diámetro, de forma que cumplan las especificaciones determinadas en cada caso:

- Diámetro menor “d”: Máxima luz de malla que deja pasar menos del 10% del árido ensayado.
- Diámetro mayor “D”: Mínima Luz de malla que deja pasar más del 90% del árido ensayado.

Los áridos se dividen en gruesos y finos en función del valor máximo y mínimo del diámetro de las partículas que lo forman, siendo:

- El árido grueso aquel cuyo diámetro “D” es igual o mayor a 4 mm y “d” igual o mayor a 2 mm.
- El árido fino aquel cuyo diámetro “D” es igual o inferior a 4 mm.

La designación “d/D” se corresponde con aquellos diámetros, inferior y superior, entre los que se encuentra contenido la mayor parte del árido utilizado.

Los límites para los diámetros superiores e inferiores deben ser conformes con los valores superior e inferior que se incluyen en la Tabla 6.1.

**Tala 6.1.** Límites superior e inferior de tamaño de áridos para hormigón

Árido		% masa que pasa por el tamiz				
		2D	1.4D	D	d	d/2
Grueso	$D > 11.2$ ó $D/d > 2$	100	98 a 100	90 a 99	0 a 15	0 a 5
	$D \leq 11.2$ ó $D/d \leq 2$	100	98 a 100	85 a 99	0 a 20	0 a 5
Fino	$D \leq 4$ y $d = 0$	100	95 a 100	85 a 99	-	-

### 6.2.1.1 Contenido en finos

Se denominan finos a aquellas partículas del árido con diámetro inferior a 0.063 mm según la norma UNE EN 933-1.

La cantidad de finos presentes en los áridos gruesos y en los áridos finos no puede exceder los valores de la Tabla 6.2. Se incluye una descripción del tipo de árido y sus posibles campos de aplicación en función de su contenido en finos.

**Tala 6.2.** Contenido en finos

Árido	Porcentaje máximo de finos.	Tipos de áridos
Grueso	1.5%	-Cualquiera
Fino	6%	-Áridos redondeados -Áridos de machaqueo no calizos para obras sometidas a las clases generales de exposición IIIa, IIIb, IIIc, IV o bien a alguna de las clases específicas de exposición Qa, Qb, Qc, E, H y F.
	10%	-Áridos de machaqueo calizos para obras sometidas a las clases generales de exposición IIIa, IIIb, IIIc, IV o bien a alguna de las clases específicas de exposición Qa, Qb, Qc, E y F. -Áridos de machaqueo no calizos para obras sometidas a las clases generales de exposición I, IIa o IIb y no sometidas a ninguna de las clases específicas de exposición Qa, Qb, Qc, E, H y F.
	16%	-Áridos de machaqueo calizos para obras sometidas a las clases generales de exposición I, IIa ó IIb y no sometidas a ninguna de las clases específicas de exposición Qa, Qb, Qc, E, H y F.

En las tablas 6.3 y 6.4 se describen los distintos tipos de exposiciones a los que esta sometido el hormigón en las obras:

**Tala 6.3.** Clases generales de exposición relativas a la corrosión

Clase general de exposición				Descripción
Clase	Subclase	Designación	Proceso	
No agresiva		I	Ninguno	Interiores de edificios, no sometidos a condensaciones (interiores de edificios, protegidos de la intemperie). Elementos de hormigón en masa.
Normal	Humedad alta	Ila	Corrosión de origen diferente de los grupos	Interiores sometidos a humedades relativas medias altas (>65%) o a condensaciones. Exteriores en ausencia de cloruros y expuestos a lluvia en zonas con precipitación media anual superior a 600 mm. Elementos enterrados o sumergidos.
	Humedad media	IIb	Corrosión de origen diferente de los cloruros	Exteriores en ausencia de cloruros, sometidos a la acción del agua de lluvia, en zonas con precipitación media anual inferior a 600 mm.
Marina	Área	Ila	Corrosión por cloruros	Elementos de estructuras marinas por encima del nivel de pleamar. Elementos exteriores de estructuras situadas en las proximidades de la línea costera (a menos de 5 km).
	Sumergida	IIIb	Corrosión por cloruros	Elementos de estructuras marinas sumergidas permanentemente, por debajo del nivel mínimo o de bajamar.
	En zona de mareas	IIIc	Corrosión por cloruros	Elementos de estructuras marinas situadas en la zona de carrera de mareas.
Con cloruros de origen diferente del medio marino		IV	Corrosión por cloruros	Instalaciones no impermeabilizadas en contacto con agua que presente un contenido elevado de cloruros, no relacionados con el ambiente marino. Superficies expuestas a sales de deshielo no impermeabilizadas.

**Tala 6.4.** Clases específica de exposición

Clase específica de exposición			
Clase	Subclase	Designación	Tipo de proceso
Química agresiva	Débil	Qa	Ataque químico
	Media	Qb	Ataque químico
	Fuerte	Qc	Ataque químico
Con heladas	Sin sales fundentes	H	Ataque hielo-deshielo
	Con sales fundentes	F	Ataque por sales fundentes
Erosión		E	Abrasión - cavitación

#### 6.2.1.2 Calidad de los finos de los áridos

No se utilizarán áridos finos cuyo equivalente de arena (SE4), determinado sobre la fracción 0/4, de conformidad con el Anexo A de la norma UNE-EN 933-8 sea inferior a:

- 70 para hormigones en obras sometidas a la clase general de exposición I, IIa o IIb y que no estén sometidas a ninguna clase específica de exposición.
- 75 para hormigones en obras sometidas a cualquier ambiente.

La presencia de finos arcillosos en la arena puede afectar negativamente tanto a la resistencia del hormigón como a su durabilidad, lo que se pretende evitar con las limitaciones incluidas del equivalente de arena.

#### 6.2.2 Forma del árido grueso

El empleo de áridos gruesos con formas inadecuadas dificulta la obtención de hormigones con buena resistencia y exige una cantidad elevada de cemento. Para evitar la presencia de áridos laminares y aciculares en una proporción excesiva, se impone una limitación al índice de lajas.

##### 6.2.2.1 Índice de lajas

La forma del árido grueso se expresará mediante su índice de lajas, teniendo en cuenta que el porcentaje en peso de áridos considerados como lajas según la norma UNE EN 933-3.

El índice de lajas debe ser inferior a 35%.

## 6.2.3 Requisitos físico-mecánicos

### 6.2.3.1 Absorción y densidad

Se determina la densidad de las partículas y la absorción de agua tras 24 horas, de acuerdo a la norma UNE-EN 1097-6.

El límite de absorción de agua tanto para áridos finos como gruesos es  $\leq 5\%$ .

### 6.2.3.2 Resistencia a la fragmentación

Siguiendo las indicaciones del Art. 28.6 de la EHE-08, se determina la resistencia a la fragmentación, coeficiente de los ángulos, según el método descrito en la norma UNE-EN 1097-2.

Se establece un valor máximo para la resistencia a la fragmentación de 40.

Es necesario limitar el valor del coeficiente de los ángulos de los áridos gruesos utilizados en la fabricación del hormigón ya que, a medida que aumenta este coeficiente, aumenta la deformación bajo carga del hormigón y puede bajar su resistencia.

### 6.2.3.3 Estabilidad frente a ciclos de $MgSO_4$

Se determina la pérdida de peso frente al ataque por ciclos de sulfato magnésico, con arreglo al método indicado en la norma UNE-EN 1367-2.

El requisito que se ha de cumplir es que esta pérdida de peso sea inferior al 18%.

### 6.2.3.4 Terrones de Arcilla

En la Tabla 6.3 se muestra el contenido en terrones de arcilla de los áridos para hormigones según norma UNE 7133.

**Tala 6.5.** Contenido terrones de arcilla

	Cantidad máxima
Fino	1,00
Grueso	0,25

## 6.2.4 Requisitos químicos

Las determinaciones en cada caso se realizarán de acuerdo con las especificaciones de la norma europea UNE-EN 1744-1 “Ensayos para determinar las características químicas de los áridos. Parte 1: Análisis Químicos”. Los parámetros a determinar se detallan a continuación.

### 6.2.4.1 Cloruros solubles

La determinación del ión cloruro (Cl-) soluble en agua se realiza en conformidad con el Apartado 7 de la norma UNE-EN 1744-1.

El límite establecido en la EHE-08 para hormigón en masa o armado y para hormigón pretensado es  $\leq 0,05\%$  y  $\leq 0,03\%$  respectivamente.

### 6.2.4.2 Sulfatos solubles

El contenido en sulfatos solubles en ácido de los áridos, expresados como SO<sub>3</sub>, se determina según el Apartado 12 de la norma UNE-EN 1744-1.

Su valor no podrá exceder el 0,8%, y en el caso de escorias de alto horno enfriadas por aire, ha de ser menor o igual al 1%. Los valores máximos de los sulfatos solubles en ácido según la categoría se recogen en la Tabla 6.4.

**Tala 6.6.** Valores de referencia sulfatos solubles

TIPO DE ÁRIDO	SULFATOS SOLUBLES EN ÁCIDO % de pérdida en masa	CATEGORÍA
Áridos generales (naturales, de machaqueo o de derribo)	< 0,2	AS <sub>0,2</sub>
	< 0,8	AS <sub>0,8</sub>
	> 0,8	AS <sub>declarado</sub>
	Ningún requisito	AS <sub>NR</sub>
Escorias de horno alto	< 1,0	AS <sub>1,0</sub>
	> 1,0	AS <sub>declarado</sub>
	Ningún requisito	AS <sub>NR</sub>

#### 6.2.4.3 Compuestos totales de azufre

Se determinaron los compuestos totales de azufre, siguiendo el Apartado 11 de la norma UNE-EN 1744-1.

El contenido en compuestos totales de azufre, expresados como S, ha de ser inferior al 1% en masa para los áridos naturales y del 2% para la escoria de horno alto enfriada al aire. En el caso de presencia en el árido de sulfuro de hierro inestable, el contenido de azufre total se limita al 0,1%, en masa.

#### 6.2.4.4 Materia orgánica

En el caso de detectarse la presencia de sustancias orgánicas, de acuerdo con el apartado 15.1 de la norma UNE-EN 1744-1, se determinará su efecto sobre el tiempo de fraguado y la resistencia a la compresión, de conformidad con el apartado 15.3 de la norma UNE-EN 1744-1. El mortero preparado con estos áridos deberá cumplir que:

- El aumento del tiempo de fraguado de las muestras de ensayo de mortero será inferior a 120 minutos.
- La disminución de la resistencia a la compresión de las muestras de ensayo de mortero a los 28 días será inferior al 20%.

No se emplearán aquellos áridos finos que presenten una proporción de materia orgánica tal que, al ser ensayados según el apartado 15.1 de la norma UNE-EN 1744-1, produzcan un color más oscuro que el de la sustancia patrón.

Para los áridos gruesos, antes de proceder a su ensayo, se reducirá su tamaño mediante machaqueo hasta tamaños inferiores a 4 mm.

#### 6.2.4.5 Partículas ligeras

El contenido de partículas ligeras de peso específico 2, se determina según el apartado 14.2 de la norma UNE-EN 1744-1.

El contenido en partículas ligeras no podrá ser superior a 0,5% para áridos finos y a 1% para áridos gruesos.

#### 6.2.4.6 Reactividad álcali-árido

Los áridos no han de presentar reactividad potencial con los compuestos alcalinos del hormigón, ya sean procedentes del cemento o de otros componentes.

Se realiza, en primer lugar, un estudio petrográfico, del cual se obtiene información sobre el tipo de reactividad potencial: álcali-sílice, álcali-silicato ó álcali-carbonato de los áridos.

Si del estudio petrográfico se deduce que el material es potencialmente reactivo, se determinará entonces la reactividad potencial mediante la fabricación de prismas de hormigón, según la norma UNE 146509 EX. Este método permite determinar la reactividad tipo álcali-sílice, álcali-silicato y álcali-carbonato de los áridos.

Se validará el uso potencial de un árido sólo si son satisfactorios los resultados del ensayo de reactividad potencial a largo plazo sobre prismas de hormigón. La expansión tras 52 semanas de ensayo ha de ser menor o igual a 0.04%.

### 6.3 Experimentación y resultados

A continuación se detallan los ensayos realizados y los resultados obtenidos sobre las distintas fracciones granulométricas obtenidas en la planta de tratamiento de escoria LD de la acería A (0/10, 10/19 y 19/50 mm.).

#### 6.3.1 Plan de trabajo

Se analizaron tres muestras de escoria LD de cada granulometría. Los ensayos realizados sobre cada una de las fracciones granulométricas de la escoria se muestran en la Tabla 6.5.

**Tabla 6.7.** Ensayos realizados

Ensayo	Fracción 0/10 mm	Fracciones 10/19 y 19/50 mm	Método
Granulometría y contenido en finos	X	X	UNE EN 933-1
Equivalente de arena (0/4)	X		UNE EN 933-8
Índice de lajas	X	X	UNE EN 933-3
Absorción y densidad	X	X	UNE EN 1097-6

**Tabla 6.7 (continuación).** Ensayos realizados

Ensayo	Fracción 0/10 mm	Fracciones 10/19 y 19/50 mm	Método
Resistencia fragmentación	X	X	UNE EN 1097-2
Friabilidad (fracción 0/2)	X		UNE EN 83115 EX
Estabilidad frente ciclos MgSO <sub>4</sub> (6.3/10)	X	X	UNE EN 1367-2
Terrones de Arcilla	X	X	UNE 7133
Cloruros	X	X	UNE EN 1744-1 Ap7
Sulfatos solubles	X	X	UNE EN 1744-1 Ap12
Compuestos totales de azufre	X	X	UNE EN 1744-1 Ap11
Materia orgánica (fracción 0/4)	X		UNE EN 1744-1 Ap15.1
Partículas ligeras	X	X	UNE EN 1744-1 Ap7
Reactividad álcali-árido	X	X	UNE 146509 EX

### 6.3.2 Granulometría de los áridos

#### 6.3.2.1 Granulometría y Contenido en finos

La granulometría y la cantidad de finos de los áridos se determinaron de conformidad con el Art. 28.4 de la EHE-08 según la norma UNE-EN 933-1.

#### A) Granulometría

La granulometría de los áridos es uno de los parámetros más importantes en la fabricación del hormigón, puesto que constituyen su esqueleto y tienen una gran influencia sobre sus propiedades finales.

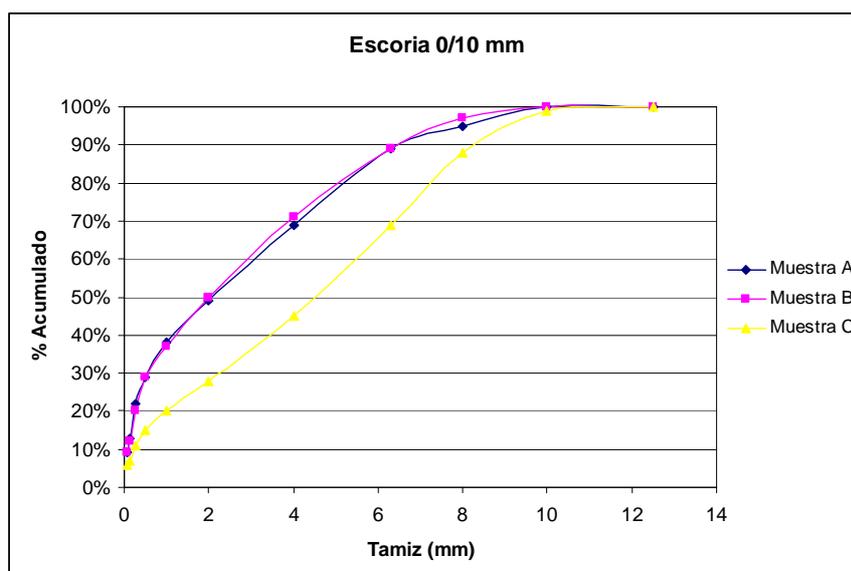
El estudio de la distribución por tamaños de un árido se hace mediante cribado a través de una serie de tamices normalizados. La relación entre el peso retenido por cada tamiz con respecto al peso total de la muestra, nos da el porcentaje retenido parcial por ese tamiz. Sin embargo, a efecto de ajuste de curvas granulométricas se utilizan los “porcentajes retenidos acumulados por cada uno de los tamices”, que serían los que retendrían cada uno de ellos en el caso en que no existiesen por encima de él ninguno de abertura mayor.

Además de exigir requisitos a los áridos, se recomienda que la curva del árido esté dentro de ciertos husos dependiendo del tamaño máximo del árido y del hormigón que se desea obtener.

En las Tablas 6.6 a 6.8 se muestra la cantidad de material retenido en cada uno de los tamices empleados para el cribado de las muestras de escoria LD. El total acumulado se muestra en las Figuras 6.1 a 6.3.

**Tabla 6.8.** % Material retenido en tamiz escoria LD 0/10 mm

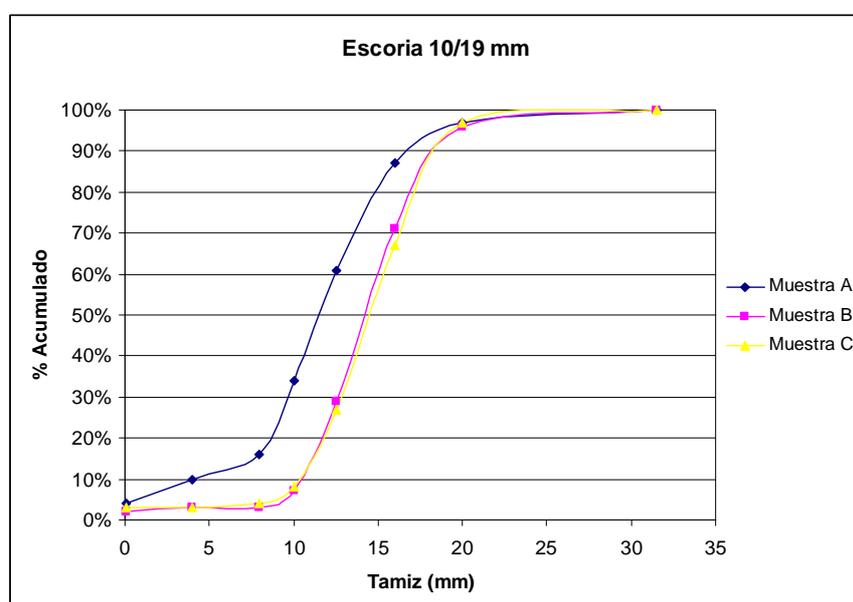
Luz de malla tamiz (mm)	Ensayo A	Ensayo B	Ensayo C	Media
12,5	0	0	1	0
10	5	3	11	6
8	6	8	19	11
6,3	20	18	24	21
4	20	21	17	19
2	11	13	8	11
1	9	8	5	7
0,5	7	9	4	7
0,25	9	8	4	7
0,125	4	3	1	3
0,063	9	9	6	8



**Figura 6.1.** % Acumulado escoria LD 0/10 mm

**Tabla 6.9.** % Material retenido en tamiz escoria LD 10/19 mm

Luz de malla tamiz (mm)	Ensayo A	Ensayo B	Ensayo C	Media
31,5	3	4	3	3
20	10	25	30	22
16	26	42	40	36
12,5	27	22	19	23
10	18	4	4	9
8	6	0	1	2
4	6	1	0	2
0,063	4	2	3	3



**Figura 6.2.** % Acumulado escoria LD 10/19 mm

**Tabla 6.10.** % Material retenido en tamiz escoria LD 19/50 mm

Luz de malla tamiz (mm)	Ensayo A	Ensayo B	Ensayo C	Media
63	0	0	0	0
50	29	20	45	31
31,5	51	44	44	46
22,4	14	30	7	17
16	2	3	0	2
8	0	1	0	0
4	0	0	0	0
0,063	4	2	4	3

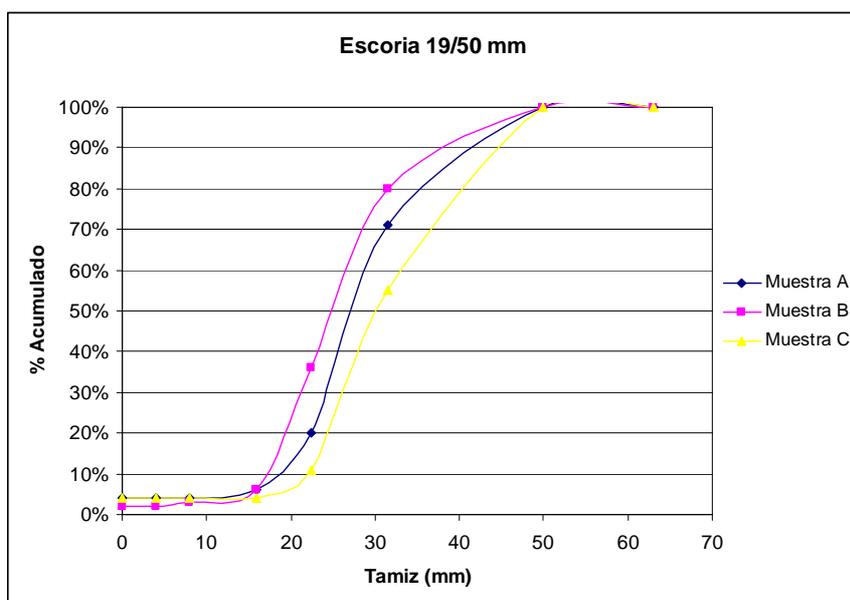


Figura 6.3. % Acumulado escoria LD 19/50 mm

A continuación se evalúa si la curva granulométrica de las escorias LD encuentra dentro del huso recomendado para cada una de ellas. En las Figuras 6.4 a 6.6 se representa la curva granulométrica media obtenida para cada tipo de escoria LD con respecto al huso granulométrico recomendado por la EHE.

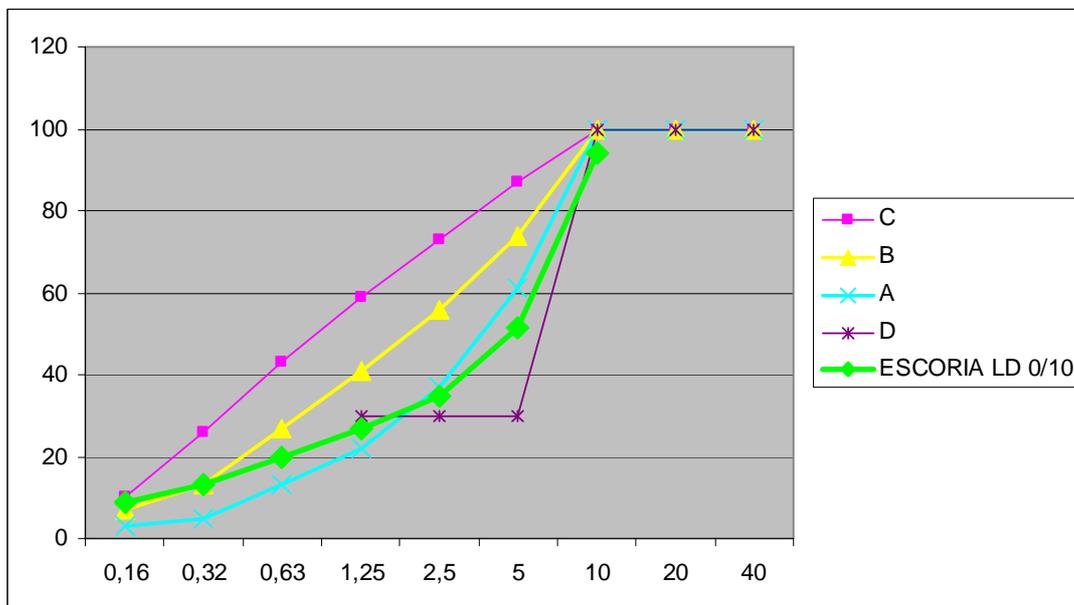


Figura 6.4. Granulometría escoria LD 0/10 mm frente a huso recomendado para áridos de tamaño máximo 10 mm

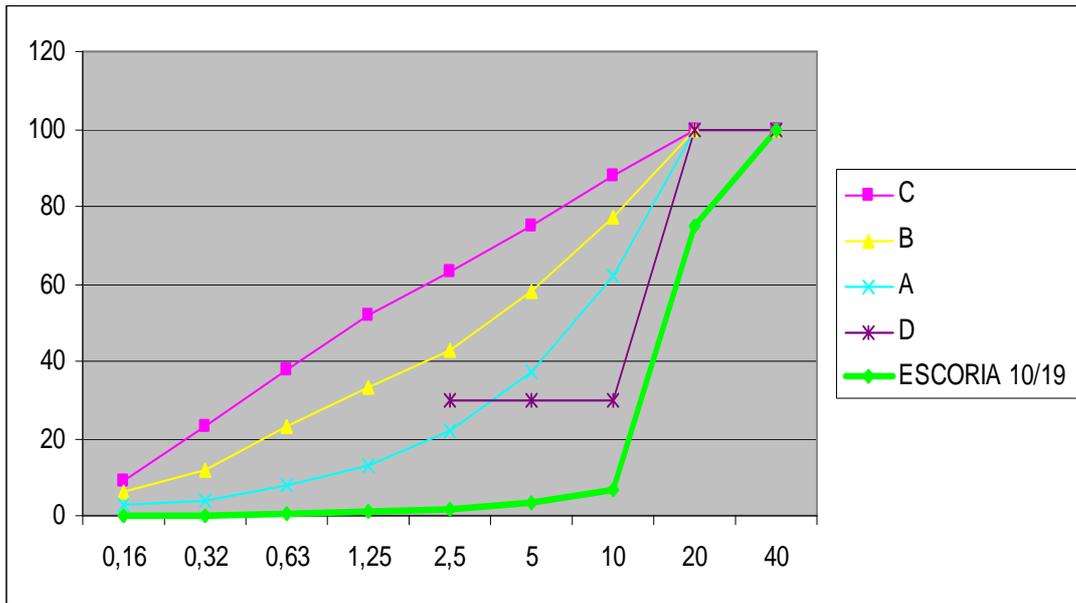


Figura 6.5. Granulometría escoria LD 10/19 mm frente a huso recomendado para áridos de tamaño máximo 20 mm

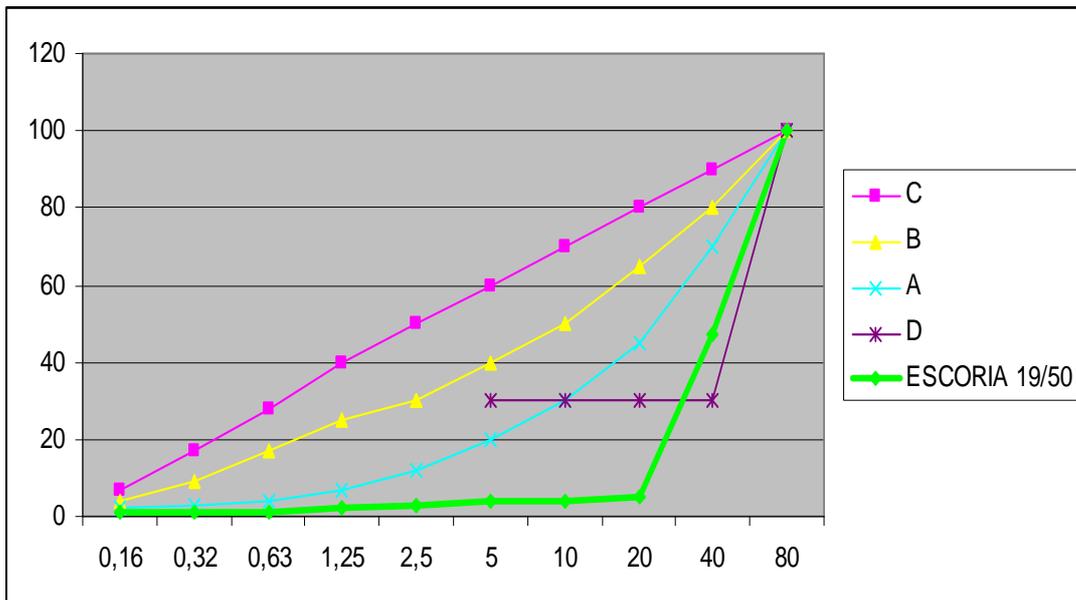


Figura 6.6. Granulometría escoria LD 19/50 mm frente a huso recomendado para áridos de tamaño máximo 80 mm

La curva del árido debe tener, en la medida de lo posible, una forma similar (paralela) a las curvas límites y no debe cruzar de una zona a otra.

- Curva A: Granulometría más gruesa, relativamente trabajable. Necesario usar mezclas con baja razón agua/cemento y verificar que no exista segregación.
- Curva C: Granulometría Fina, cohesiva y no muy trabajable.
- Curva D: Granulometría discontinua y con peligro de segregación. Si hay exceso de tamaños intermedios será áspera y difícil de compactar.

Antes de evaluar los resultados obtenidos, pasamos a explicar el significado de los husos granulométricos:

- Zona 1: curvas límites C y D. Zona aceptable para granulometrías discontinuas.
- Zona 2: curvas límites A y B. Zona preferida.
- Zona 3: curvas límites B y C. Aceptable, pero requiere más cemento y agua.

Las curvas granulométricas de las muestras de escoria LD 10/19 y 19/50 no se ajustan de ninguna manera al huso granulométrico recomendado por la EHE-08. En el caso de la escoria LD 0/10, su curva granulométrica se encuentra, hasta un tamaño de grano de 2,5 mm, en la “zona 2” del huso granulométrico recomendado por la EHE-08. Por encima de este tamaño no se encuentra dentro del huso por tanto, para su uso como árido en hormigones, es necesario realizar un estudio experimental específico que justifique que las propiedades de los hormigones con ella fabricados son, al menos, iguales que las de los hormigones hechos con los mismos componentes pero sustituyendo la escoria LD 0/10 por un árido que cumpla con los requerimientos de la EHE-08.

## B) Contenido en Finos

El contenido en finos de cada fracción granulométrica de la escoria LD se muestra en la Tabla 6.9.

**Tabla 6.11.** % Contenido en finos <0,063 mm

	Muestra A	Muestra B	Muestra C
Escoria 0/10 mm	9.3	8.7	5.8
Escoria 10/19 mm	4.3	2.1	2.9
Escoria 19/50 mm	2.3	2.1	3.6

La cantidad de finos que pasan por el tamiz de 0,063 mm de todas las muestras de árido grueso (escoria LD 10/19 y 9/50) es superior al contenido máximo especificado en la EHE-08 del 1,5% (Tabla 6.2 del apartado 6.2.1.1). Por tanto, los áridos pueden emplearse en la fabricación de hormigón sólo si se comprueba que el contenido total de finos en el hormigón final no supera los 175 kg/m<sup>3</sup>, tal como se especifica en el Art. 31.1 de la Instrucción.

En cuanto a las muestras de escoria LD 0/10, puesto que el contenido de finos es inferior al 10%, la EHE-08 recomienda su empleo en obras sometidas a las clases generales de exposición I, IIa o IIb, y no sometidas a ninguna de las clases específicas de exposición Qa, Qb, Qc, E, H y F (Tabla 6.2 del apartado 6.2.1.1).

### 6.3.2.2 Equivalente de arena

Siguiendo el Art. 28.4.2 de la EHE-08, se determinó el equivalente de arena (SE4) sobre la fracción 0/4 de conformidad con el Anexo A de la norma UNE-EN 933-8. El ensayo se realizó sobre las tres muestras de escoria LD con granulometría 0/10 mm, separando previamente la fracción 0/4 mm por tamizado. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.10.

**Tabla 6.12.** Equivalente arena

	Muestra A	Muestra B	Muestra C
Escoria 0/10 mm	72	91	83

En cuanto a la calidad de los finos de la fracción 0/10, en las tres muestras se cumple el requisito de la EHE-08 de SE4 ≥70.

Concretamente, las muestras B y C, en el que SE4>75, pueden emplearse para la fabricación de hormigones sometidos a cualquier clase de ambiente, mientras que la muestra A podía emplearse en obras sometidas a la clase general de exposición I, IIa o IIb y que no estén sometidas a ninguna clase específica de exposición.

De forma general, y con el fin de cumplir totalmente con la EHE-08, el uso de la escoria LD sería adecuado para aquellos ambientes que requieran SE4>70.

### 6.3.3 Forma de los áridos

La forma del árido se expresa mediante su índice de lajas, y se determina conforme a la norma UNE-EN 933-3. En el caso de la muestra 0/10, el índice de lajas se realizó sobre la fracción 6,3/10, separada previamente mediante tamizado. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.11.

**Tabla 6.13.** Índice de lajas expresado en %

	Muestra A	Muestra B	Muestra C
Escoria 0/10 mm	3	7	4
Escoria 10/19 mm	3	2	2
Escoria 19/50 mm	4	4	1

Todas las muestras cumplen con el requisito establecido en la EHE-08 puesto que el valor obtenido en todas ellas es inferior a 35%.

### 6.3.4 Requisitos físico-mecánicos

Tal como se especifica en el Art. 28.6 de la EHE08, se determinaron la densidad y la absorción de agua, la resistencia a la fragmentación del árido grueso, la friabilidad de la arena, la pérdida de peso frente a ciclos de sulfato magnésico, y la presencia de terrones de arcilla.

#### 6.3.4.1 Densidad y absorción de agua

Se determinaron la densidad de las partículas y la absorción de agua tras 24 horas, de acuerdo con la norma UNE-EN 1097-6. El ensayo de absorción se hizo sobre la fracción 0/4 mm de la muestra 0/10 mm, tamizada previamente, con objeto de cumplir con el procedimiento descrito en la norma. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.12.

**Tabla 6.14.** Densidad y absorción de agua

	Muestra A		Muestra B		Muestra C	
	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorción %	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorción %	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorción %
Escoria 0/10 mm	2.95	1.0	2.83	1.6	2.97	3.6
Escoria 10/19 mm	3.17	5.9	3.35	3.4	3.28	3.3
Escoria 19/50 mm	3.30	2.7	3.00	1.5	3.86	2.3

Los resultados son conformes con los requerimientos de absorción para árido fino y grueso, menor o igual al 5%, a excepción de la muestra A de la fracción 10/19 mm, que está ligeramente por encima.

#### 6.3.4.2 Resistencia a la fragmentación

Se determinó la resistencia a la fragmentación (Coeficiente de Los Ángeles) sobre el árido grueso de cada muestra, tal y como marca la norma UNE-EN 1097-2. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.13.

El ensayo se realizó sobre la fracción 6,3/10 para las muestras de escoria LD 0/10, tamizada previamente. Las muestras correspondientes a la escoria LD 19/50 mm se redujeron de tamaño mediante machaqueo, con el objetivo de realizar los ensayo sobre la fracción 10/14 como especifica el método de ensayo.

**Tabla 6.15.** Coeficiente de Los Ángeles

	Muestra A (6,3/10)	Muestra B (10/14)	Muestra C (10/14)
Escoria 0/10 mm	21	21	21
Escoria 10/19 mm	19	19	14
Escoria 19/50 mm	19	18	18

Los resultados son conformes a lo especificado en la EHE-08, puesto que la resistencia a la fragmentación es en todos los casos inferior a 40.

### 6.3.4.3 Friabilidad de la arena

Se determinó la friabilidad a la arena sobre la fracción 0/2 mm de las muestras de escoria LD 0/10 mm según la norma UNE 83115 EX. Este ensayo no se recoge en la actual EHE-08 pero se ha realizado con el fin de determinar si cumple con los requisitos de la anterior EHE donde se contemplaba su determinación. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.14.

**Tabla 6.16.** Friabilidad a la arena

	Muestra A	Muestra B	Muestra C
Escoria 0/10 mm	32	31	30

Las tres muestras cumplen con el requisito de la EHE que indica que la friabilidad no ha de ser superior a 40.

### 6.3.4.4 Estabilidad frente a los ciclos de sulfato de magnesio

Se determina la pérdida de peso frente al ataque por ciclos de sulfato de magnesio ( $MgSO_4$ ), con arreglo al método indicado en la norma UNE EN 1367-2, así se usan las fracciones 6.3/10 mm, 10/14 mm y 20/28 mm de las muestras 0/10 mm, 10/19 mm y 19/50 mm, respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.15.

**Tabla 6.17.** % Pérdida en peso tras ataque con  $MgSO_4$

	Muestra A	Muestra B	Muestra C
Escoria 0/10 mm	1	1	1
Escoria 10/19 mm	1	1	0
Escoria 19/50 mm	0	1	1

Todas las muestras son conformes con el requisito de la EHE-08 que marca que la pérdida en masa ha de ser inferior al 18%.

#### 6.3.4.5 Terrones de arcilla

Tal y como se aprecia en el Anexo 15 “Recomendaciones sobre el uso de áridos reciclados” es necesario tener en cuenta los terrones de arcilla que pueden aparecer.

Para las muestras de escoria LD estudiadas, no se encontraron terrones de arcilla por lo que cumple con las recomendaciones de uso de áridos reciclados que aparece en la EHE-08:

- $\leq 1\%$  en árido fino.
- $\leq 0,25\%$  en árido grueso.

#### 6.3.5 Requisitos químicos

Los requisitos químicos de la EHE-08 marcan la necesidad de conocer los siguientes parámetros: ión cloruro soluble en agua, sulfatos solubles en ácido, compuestos totales de azufre, la materia orgánica, el contenido en partículas ligeras y la reactividad álcali-árido.

##### 6.3.5.1 Ión cloruro

Se llevó a cabo la determinación del ión cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) soluble en agua en conformidad con el norma UNE-EN 1744-1.

En todas las muestras estudiadas de escoria LD 0/10, 10/19 y 19/50, el contenido en cloruros encontrado fue de un 0%.

Todas las muestras cumplen, por tanto, con los requisitos establecidos en la EHE-08 tanto para hormigón en masa y armado ( $\leq 0,05\%$ ) como para hormigón pretensado ( $\leq 0,03\%$ ).

### 6.3.5.2 Sulfatos solubles en ácido

Siguiendo lo indicado en la EHE-08, se determinó el contenido de sulfatos solubles en ácido de los áridos, expresados en SO<sub>3</sub>, en conformidad con el apartado 12 de la norma UNE EN 1744-1. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.16.

**Tabla 6.18.** %SO<sub>3</sub>

	Muestra A	Muestra B	Muestra C
Escoria 0/10 mm	0.1	0.0	0.0
Escoria 10/19 mm	0.1	0.1	0.0
Escoria 19/50 mm	0.1	0.1	0.1

Todas las muestras cumplen con el requisito establecido en la EHE-08, al ser el contenido expresado como %SO<sub>3</sub> inferior al 0.8%.

### 6.3.5.3 Compuestos totales de azufre

Se determinaron los compuestos totales de azufre, siguiendo el apartado 11 de la norma UNE-EN 1744-1. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.17.

**Tabla 6.19.** % Contenido compuestos totales de azufre

	Muestra A	Muestra B	Muestra C
Escoria 0/10 mm	0.0	0.0	0.0
Escoria 10/19 mm	0.1	0.1	0.0
Escoria 19/50 mm	0.1	0.1	0,2

Todas las muestras cumplen con el requisito establecido en la EHE-08, al ser inferiores al 1% en masa del árido.

### 6.3.5.4 Materia orgánica

No se detectó la presencia de materia orgánica en ninguna de las muestras, de acuerdo al apartado 15.1 de la norma UNE-EN 1744-1.

Tampoco se detectó la presencia de partículas orgánicas ligeras de peso específico inferior a 2, determinadas según el apartado 14.2 de la norma UNE-EN 1744-1.

#### 6.3.5.5 Reactividad álcali-árido

Se podrá emplear el árido calificado como potencialmente reactivo, sólo si son satisfactorios los resultados del ensayo de reactividad a largo plazo sobre prismas de hormigón según la norma UNE 146509 EX. El valor máxima admisible para el ensayo de expansión a largo plazo es del 0.04%.

Este método permite determinar la reactividad potencial de tipo álcali-sílice, álcali-silicato y álcali-carbonato de los áridos.

La reactividad potencial de los áridos se determina mediante la medida del cambio de longitud de prismas de hormigón mantenidos a 38°C y 100% de humedad relativa.

Es conocido que las escorias pueden presentar problemas de expansión, por eso este ensayo es crítico para la validación de las mismas como áridos para el hormigón. La duración de este ensayo son 52 semanas, pero se evaluó la expansión experimentada por los prismas de hormigón cada 5 semanas, para poder obtener una curva aproximada del comportamiento del material.

Puesto que el método de ensayo especifica que los áridos empleados en los prismas de hormigón a ensayar han de tener una granulometría determinada, ésta se ajustó mediante procesos de tamizado para cada una de las muestras de escoria LD. Se prepararon tres prismas de hormigón para cada una de las granulometrías ajustadas de las escorias LD 0/10, 10/19 y 19/50 a los que se denominó A, B y C respectivamente.

Los resultados de reactividad potencial para cada una de las muestras se muestran en las Tablas 6.20 a 6.22. En las Figuras 6.7 a 6.9 se representa gráficamente la evolución de la expansión de los prismas de hormigón con el tiempo. En la Tabla 6.23 se comparan los valores medios de expansión obtenidos para los prismas de hormigón fabricados con cada tipo de escoria LD, y en la Figura 6.10 representan gráficamente.

En las Figuras 6.11 a 6.13 se presentan unas fotografías donde se puede observar claramente el carácter expansivo de cada una de las muestras ensayadas.

**Tabla 6.20.** % Reactividad potencial prismas hormigón con escoria 0/10 mm

Resultados Ensayo UNE 146509 EX - Determinación de la reactividad potencial de los áridos con los alcalinos - "Método de los prismas de hormigón"																
Prueba	Medidas	Semana														
		0	1	2	4	8	13	18	22	26	34	38	42	46	50	54
A-1	Longitud (mm)	286,258	288,282	288,326	288,278	288,274	288,29	288,286	288,296	288,288	288,326	288,298	288,302	288,31	288,336	288,402
	Expansión (%)	0,00%	0,01%	0,02%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,02%	0,01%	0,02%	0,02%	0,03%	0,05%
A-2	Longitud (mm)	287,77	287,784	287,803	287,792	287,794	287,808	287,804	287,818	287,816	287,816	287,844	287,848	287,86	287,882	287,954
	Expansión (%)	0,00%	0,00%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,02%	0,02%	0,02%	0,03%	0,03%	0,03%	0,04%	0,06%
A-3	Longitud (mm)	289,006	289,004	289,006	289,024	289,024	289,042	289,034	289,044	289,042	289,048	289,058	289,062	289,072	289,092	289,154
	Expansión (%)	0,00%	0,00%	0,00%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,02%	0,02%	0,02%	0,03%	0,05%
Media	Expansión (%)	0,00%	0,00%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,03%	0,06%

**Tabla 6.21.** % Reactividad potencial prismas hormigón con escoria 10/19 mm

		Resultados Ensayo UNE 146509 EX - Determinación de la reactividad potencial de los áridos con los alcalinos - "Método de los prismas de hormigón"														
		Semana														
Prueba	Medidas	0	1	2	4	8	13	18	22	26	34	38	42	46	50	54
B-1	Longitud (mm)	284,93	284,954	284,972	284,96	284,962	284,978	284,978	284,99	285,008	285,01	285,33	285,862	285,612	Ruptura	-
	Expansión (%)	0,00%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,02%	0,02%	0,02%	0,03%	0,03%	0,14%	0,33%	0,24%	-	-
B-2	Longitud (mm)	285,17	285,198	285,21	285,212	285,208	285,226	285,222	285,232	285,234	285,238	285,252	285,254	285,266	285,298	285,35
	Expansión (%)	0,00%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,03%	0,03%	0,03%	0,04%	0,06%
B-3	Longitud (mm)	284,876	284,898	284,901	284,908	284,906	284,914	284,914	284,922	284,916	284,918	284,936	284,934	284,932	285,005	285,064
	Expansión (%)	0,00%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,02%	0,01%	0,01%	0,02%	0,02%	0,02%	0,05%	0,07%
Media	Expansión (%)	0,00%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,06%	0,13%	0,10%	-	-

**Tabla 6.22.** % Reactividad potencial prismas hormigón con escoria 19/50 mm

Prueba		Semana														
		0	1	2	4	8	13	18	22	26	34	38	42	46	50	54
C-1	Longitud (mm)	286,944	286,914	286,897	286,896	286,938	286,962	286,952	286,956	286,956	286,962	286,974	286,976	286,984	287,038	287,066
	Expansión (%)	0,00%	-0,01%	-0,02%	-0,02%	0,00%	0,01%	0,00%	0,00%	0,00%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,03%	0,04%
C-2	Longitud (mm)	290,93	290,942	290,938	290,941	290,952	290,958	290,958	290,97	290,97	290,991	290,996	291,006	291,034	291,222	291,758
	Expansión (%)	0,00%	0,00%	0,00%	0,001%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,02%	0,02%	0,03%	0,04%	0,10%	0,28%
C-3	Longitud (mm)	291,918	291,922	291,927	291,924	291,932	291,934	291,94	291,942	291,95	291,954	291,952	291,956	291,96	291,978	292,042
	Expansión (%)	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,02%	0,04%
Media	Expansión (%)	0,00%	0,00%	0,00%	-0,01%	0,00%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,02%	0,02%	0,05%	0,12%

**Tabla 6.23.** Comparación resultados expansión prismas hormigón con escorias LD 0/10 mm, 10/19 mm y 19/50 mm

Resultados Ensayo UNE 146509 EX - Determinación de la reactividad potencial de los áridos con los alcalinos - "Método de los prismas de hormigón"																
Próbela	Medidas	Semana														
		0	1	2	4	8	13	18	22	26	34	38	42	46	50	54
A	Expansión (%)	0,00%	0,00%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,03%	0,06%
B	Expansión (%)	0,00%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,06%	0,13%	0,16%	--	--
C	Expansión (%)	0,00%	0,00%	0,00%	-0,01%	0,00%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,02%	0,02%	0,05%	0,12%

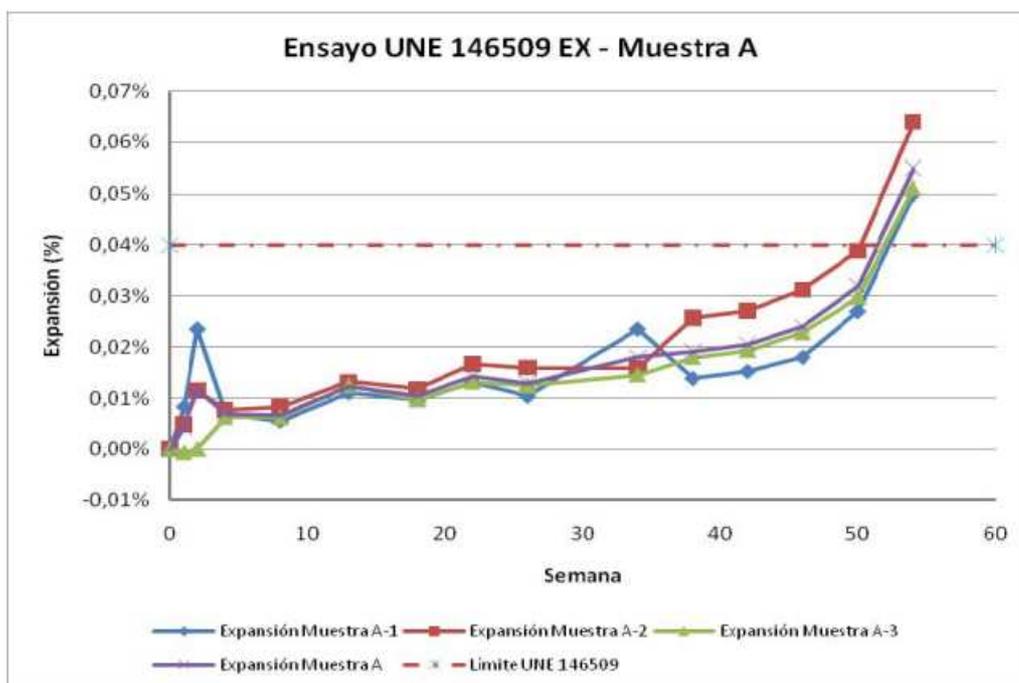


Figura 6.7. Evolución expansión prismas hormigón con escoria LD 0/10 mm

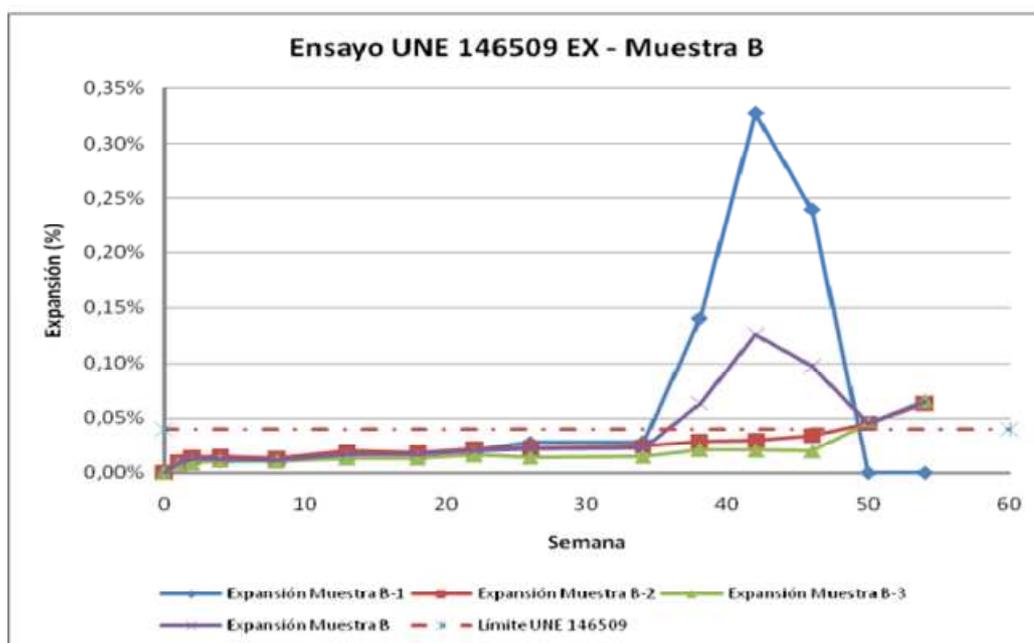


Figura 6.8. Evolución expansión prismas hormigón con escoria 10/19 mm

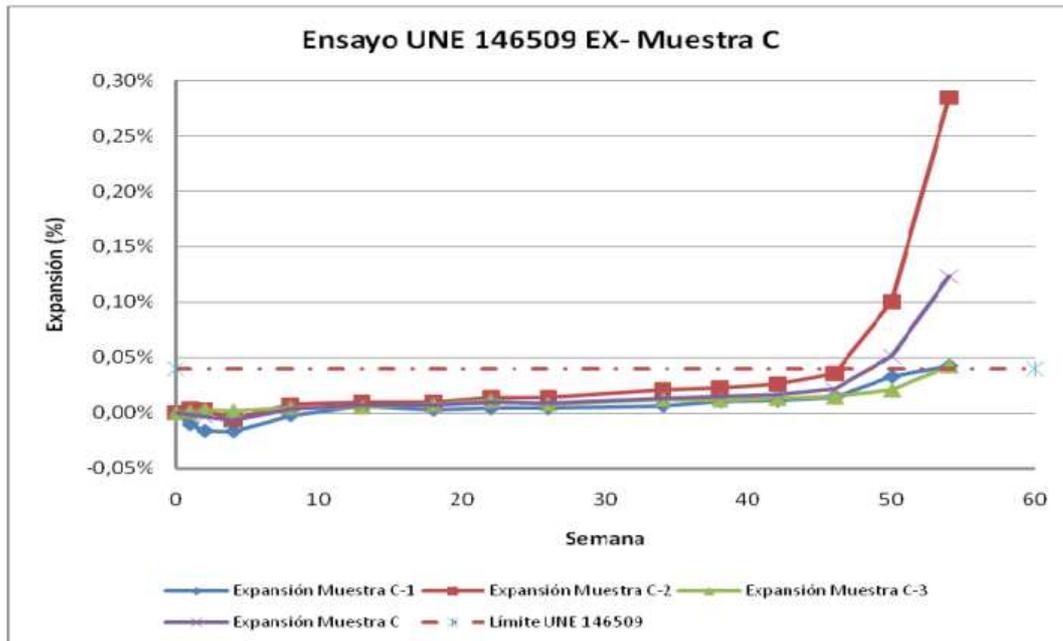


Figura 6.9. Evolución expansión prismas hormigón con escoria LD 19/50 mm

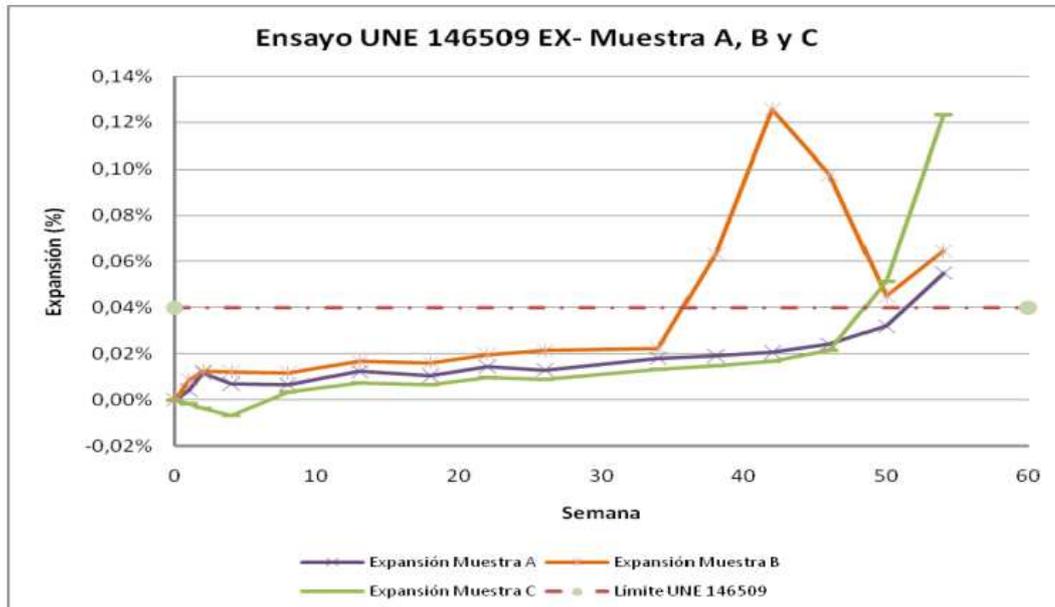


Figura 6.10. Expansión prismas hormigón con escoria LD 0/10 mm, 10/19 mm y 10/19 mm



**Figura 6.11.** Grieta producida por expansión probeta 2A con escoria LD 0/10 mm



**Figura 6.12.** Grieta producida por expansión probeta B1 con escoria LD 10/19 mm



**Figura 6.13.** Grieta producida por expansión probeta C-2 con escoria LD 19/50 mm

En La Figura 6.12 se resalta la presencia de una piedra blanquecina compuesta básicamente por calcio (SEM), a la que se debe, entre otras posibles partículas similares presentes en otras zonas de la probeta de hormigón pero que no son visibles, la aparición de la grieta.

## 6.4 Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos tras la realización de los ensayos indicados por la EHE-08, para el uso de la escoria LD como árido para hormigón, se extraen las siguientes conclusiones:

1. Todas las muestras analizadas cumplen con los requisitos de forma del árido grueso exigidos en el Artículo 28.5 de la EHE-08.
2. El contenido en finos que pasan por el tamiz de 0.063mm de las muestras 10/19 y 19/50 es superior al 1.5% requerido en el Artículo 28.4 de la EHE-08. Por ello, siguiendo lo indicado en la Instrucción, sólo podrán emplearse para la fabricación de hormigones si se cumple que el contenido total de finos en el hormigón (incluyendo el árido fino, áridos gruesos y la componente caliza, en su caso del cemento) no superan los 175 kg/m<sup>3</sup>, tal como se especifica en el Artículo 31.1 de la EHE-08.
3. La fracción 0/10 presenta un contenido en finos que pasan por el tamiz de 0.063 mm inferior al 10%, por lo que todas ellas pueden emplearse en obras sometidas a las clases generales de exposición I, IIa ó IIb.  
En el caso de que quisiera emplearse para la fabricación de hormigones sometidos a ambientes clasificados como IIIa, IIIb, IIIc ó IV, o bien, en alguna de las clases específicas Qa, Qb, Qc, E, H y F, sería necesario realizar un estudio experimental específico que justificara que las propiedades finales de los hormigones fabricados con la fracción 0/10 de escoria LD son, al menos, iguales a los de los hormigones hechos con los mismos componentes, pero sustituyendo esa fracción 0/10 de escoria LD por otro componente con un contenido en finos inferior al 6%.
4. La fracción 0/10 presenta una granulometría que no se ajusta totalmente al huso recomendado por la Instrucción en su Artículo 28.4.1. La granulometría de las partículas influye significativamente en las propiedades del hormigón en estado fresco, pudiendo afectar a su trabajabilidad, cohesión, puesta en obra, compactación, exudación y acabado. Por ello, antes del empleo en obra de la fracción 0/10 de escoria LD como árido, es necesario realizar los ensayos previos recogidos el Anejo 22 de la Instrucción cuyo objetivo es demostrar que con los materiales, dosificación y proceso de ejecución previstos es posible conseguir un

hormigón que posea las condiciones de resistencia y durabilidad que se le exigen en el proyecto.

Las fracciones 10/19 y 19/50 presentan una granulometría que no se ajusta en absoluto al huso recomendado.

5. Todas las muestras analizadas cumplen con los requisitos químicos establecidos en el Artículo 28.7 de la Instrucción de Hormigón Estructural EHE-08, puesto que el contenido de cloruros solubles en agua, de sulfatos solubles en ácido y de compuestos totales de azufre cumple con los requisitos establecidos en la instrucción. Así mismo, en ninguna de las muestras se detectó la presencia de sustancias orgánicas o de partículas ligeras determinadas acorde a los métodos especificados en la EHE-08.
6. Las muestras analizadas cumplen los requisitos físico-mecánicos establecidos en el Artículo 28.6 de la EHE-08 referentes a la resistencia a la fragmentación de los áridos gruesos, la absorción de agua y la pérdida de peso frente a ciclos de sulfato magnésico. También cumplen con las recomendaciones de la instrucción referentes a friabilidad de la arena y contenido en terrones de arcilla.

La única excepción la encontramos en la muestra A de la fracción 10/19, que presenta una absorción de agua ligeramente superior al límite del 5% establecido en la Instrucción. La elevada absorción de esta fracción hace que, en caso de que se empleara para la fabricación de hormigones, sea necesario aportar al hormigón una cantidad de agua adicional para compensar esta absorción. En el caso del empleo de aditivos este hecho puede conducir a una pérdida de efectividad de los mismos, al ser parte del aditivo absorbido por los áridos. Por tanto, en caso de que quisiera emplearse este material como árido para hormigones, sería necesario realizar un estudio experimental específico que justificara que las propiedades finales del hormigón fabricado son, al menos, iguales a las del hormigón fabricado con los mismos componentes, pero sustituyendo esa fracción 10/19 de escoria LD por otro árido que cumpla con los requisitos de absorción.

7. Transcurridas las cincuenta y dos semanas del ensayo de reactividad potencial de los áridos frente a los álcalis, según el método de los prismas de hormigón de la UNE 146508 EX, los prismas de hormigón fabricados presentan valores de expansión superiores al límite de 0.04% establecido en la Instrucción de Hormigón Estructural EHE-08. Se aprecian, incluso, la presencia de grietas en el hormigón.

Como conclusión general puede establecerse que, a pesar de que la escoria LD 0/10 cumple con los requerimientos de la EHE-08 para su uso como áridos en hormigones, con la puntualización mencionada para la granulometría, no es posible su utilización debido a los fenómenos de expansión que tienen lugar a largo plazo. Estos fenómenos dan lugar a la aparición de grietas y desconchamientos en el hormigón, llegando en ocasiones a ser de gran profundidad (ruptura probeta de ensayo).

Estos fenómenos de expansión se deben a la presencia de cal libre y portlandita en la escoria las cuales, al reaccionar con el agua del amasado y con el  $\text{CO}_2$  presente en el ambiente respectivamente, dan lugar a la formación de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{CaCO}_3$ . Los compuestos desarrollados tienen un volumen mayor que sus predecesores, lo que genera tensiones internas en el hormigón que dan lugar a la aparición de las grietas y los desconchamientos.

Por tanto, para el uso de la escoria LD 0/10 como árido en la fabricación de hormigones, es necesario estabilizar la cal libre y la portlandita presentes transformándolas en compuestos estables que no reaccionen con el agua ni con el ambiente. En próximos capítulos de esta Tesis Doctoral se describe un proceso desarrollado a escala laboratorio para la estabilización de la cal libre, y de la portlandita, presentes en la escoria antes de su enfriamiento y solidificación.

7.

*ESCORIA LD PARA  
LADRILLOS CERÁMICOS*



## **CAPÍTULO 7. ESCORIA LD PARA LADRILLOS CERÁMICOS**

### **7.1 Introducción**

Uno de los problemas más importantes en la actualidad, especialmente en Europa, es la falta de disponibilidad de materias primas en condiciones de calidad y precio convenientes para la industria.

En la industria cerámica este problema se presenta de forma más pronunciada debido a que las materias primas empleadas, como son los caolines, arcillas, feldespatos y arenas, pueden presentar grandes oscilaciones en su composición y por tanto en su comportamiento tecnológico. Este hecho origina variaciones importantes en las propiedades de los productos terminados, los ladrillos cerámicos.

La adición, en baja proporción, de otros minerales a la mezcla cerámica se realiza con el fin de dar a los productos cerámicos propiedades específicas o para modificar propiedades no deseables, tales como:

- Contracción excesiva durante el secado o la cocción.
- Excesiva plasticidad.
- Baja resistencia al choque térmico.

Para establecer la viabilidad del uso de la escoria LD como materia prima en la industria cerámica, es necesario familiarizarse con las materias primas que se emplean y con el proceso de fabricación, con el fin de determinar a qué componente puede sustituir y su posible impacto en el proceso industrial.

### 7.1.1 Materias primas en la industria cerámica

Las materias primas que se emplean en la fabricación de productos cerámicos tradicionales se pueden clasificar en dos grandes grupos: plásticas y no plásticas.

#### A) Plásticas

Es el componente principal de las mezclas cerámicas, que les confiere la plasticidad necesaria para el conformado en crudo de los productos finales. Se trata de arcillas naturales, cuyo componente mineralógico principal es la caolinita.

La característica física más significativa de las arcillas es su plasticidad, que se define como la capacidad de un material para deformarse ante un esfuerzo mecánico sin que se produzca agrietamiento y conservando la deformación al retirarse la carga.

Las arcillas presentan una elevada plasticidad, consecuencia de su morfología laminar, su tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y su alta capacidad de hinchamiento. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material.

La plasticidad de las arcillas depende fundamentalmente de su contenido en agua, si está seca no es plástica y se disgrega, y con un exceso de agua se separan las láminas. Cuando la arcilla está convenientemente humedecida puede adoptar cualquier forma. Esta propiedad se debe a que el agua forma una “envoltura” sobre las partículas laminares, produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas.

Las arcillas, de acuerdo al grado de plasticidad que presentan, se clasifican en grasas y magras.

- Las arcillas grasas son las que poseen una gran plasticidad, incluso para pequeñas humedades, presentando en su constitución una gran concentración de minerales arcillosos y una baja concentración en arenas silíceas. Se moldean con facilidad, pero su gran adherencia dificulta el desmolde del producto.
- Las arcillas magras poseen una baja plasticidad y son difíciles de moldear.

En función de la plasticidad de las arcillas disponibles, se empleará una de ellas o una mezcla de varias en la formulación de la pasta cerámica.

## B) No plásticas

Materiales que se agregan a las arcillas para disminuir su excesiva plasticidad, rebajar su temperatura de cocción, aumentar su porosidad o colorear. Se utilizan los siguientes tipos de materias primas no plásticas:

- Desgrasantes: este grupo de materias primas está formado por los materiales más refractarios (aumentan la refractariedad) y carentes de plasticidad. Suelen ser materiales arenosos que reducen la excesiva plasticidad de algunas arcillas facilitando su manejo y conformado, disminuyen la retracción de la pasta durante el proceso de secado disminuyendo los riesgos de fisuración y agrietamiento. También aportan resistencia mecánica al producto cerámico en crudo. Los más utilizados son arena de cuarzo, feldespatos o chamota.
- Fundentes: se añaden a la pasta para reducir la temperatura de cocción ya que bajan el punto de fusión de la mezcla, abaratando costos y permitiendo la parcial vitrificación de las piezas. Los más utilizados son: carbonato cálcico o óxidos de hierro.
- Materiales quemantes: se añaden a la pasta con el fin de aumentar la porosidad y favorecer la sinterización uniforme de la pasta cerámica. Se utilizan materiales orgánicos como el serrín, carbón (lignito) o bolas de poliestireno que al quemarse en el horno dan piezas de alta porosidad y poco peso.
- Materiales plastificantes: se añaden para aumentar la plasticidad de la pasta cerámica en los casos que sea necesario. Se usan arcillas de alta plasticidad y sustancias tensoactivas como hidróxido sódico, carbonato o silicato sódico o cal.

### 7.1.2 Proceso de fabricación de productos cerámicos

El proceso de fabricación de productos cerámicos tradicionales, como los ladrillos de arcilla cocida, consta de las siguientes operaciones y procesos:

1. Extracción y transporte de las materias primas.
2. Preparación de la pasta cerámica: dosificación.
3. Conformado del producto: forma del producto.
4. Secado: eliminación de agua sobrante.

5. Cocción: desarrollo de resistencia mecánica.

En función del procedimiento que se siga en su conformado, se partirá de una mezcla de materias primas seca, plástica o líquida. En la Figura 7.1 se representan los distintos procesos para la fabricación de productos cerámicos de arcilla cocida. El proceso más habitual seguido para la fabricación de ladrillos cerámicos es la extrusión de una mezcla plástica.

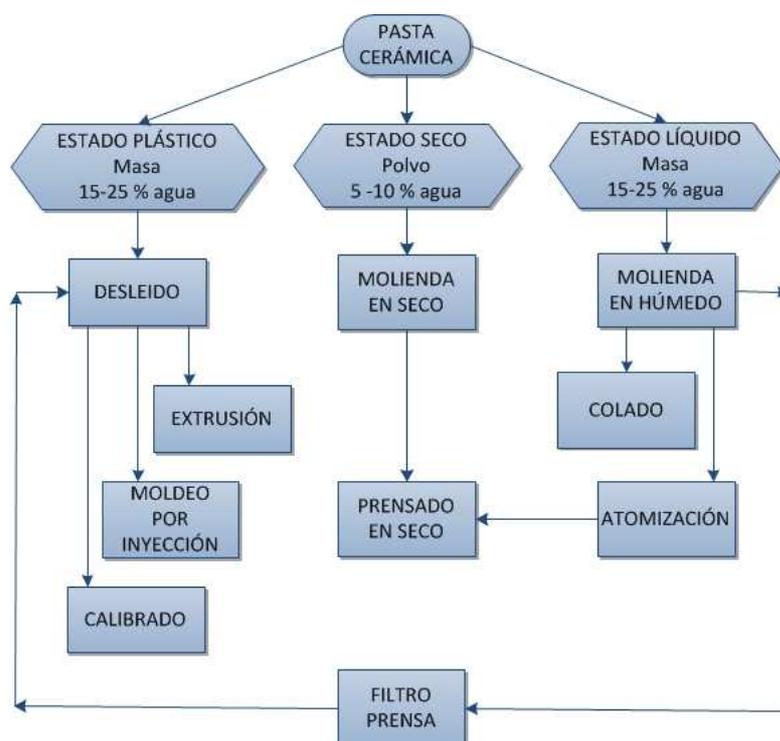


Figura 7.1. Métodos preparación materiales cerámicos

El proceso de conformado más habitual seguido para la fabricación de ladrillos cerámicos es la extrusión de una mezcla plástica. El proceso consiste en forzar el paso de la pasta cerámica a través de una matriz mediante la aplicación de una presión. Se obtiene un producto lineal con una sección transversal controlada, que luego se corta a la longitud requerida por el producto a obtener.

La extrusión es un método de conformado muy efectivo y eficiente, que usa un equipamiento simple. Las pastas cerámicas deben tener sobre el 15-25% de humedad para su conformado con esta técnica.

### 7.1.3 Escoria LD en la mezcla cerámica

La escoria LD es un material no plástico y sus características se asemejan más a los componentes desgrasantes de la mezcla cerámica.

Su contenido en cal libre le permitirá absorber el agua sobrante de la pasta cerámica lo que, a priori, la convierte en un material adecuado para reducir la excesiva plasticidad de las arcillas, facilitar el conformado de las piezas cerámicas y disminuir la retracción y consecuente aparición de fisuras en la etapa de secado.

## 7.2 Fabricación piezas cerámicas en el laboratorio

### 7.2.1 Caracterización arcillas

Para el estudio de las arcillas se han utilizado diferentes técnicas instrumentales, que han permitido establecer su composición química y mineralógica. Las técnicas y ensayos utilizados han sido los siguientes:

1. Análisis de la composición química.
2. Difracción de Rayos X.

La arcilla empleada para la fabricación de las piezas cerámicas, es una mezcla (AM) de dos tipos de arcillas: gris (AG) y roja (AR). Esta arcilla mezcla se prepara para obtener una plasticidad adecuada (indicación del proveedor de la arcilla).

#### 7.2.1.1 Caracterización química

El estudio de la composición química de las arcillas se ha realizado mediante la técnica analítica de espectrometría de Fluorescencia de Rayos X. En la Tabla 7.1 se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 7.1.** Composición química arcillas expresada en % en masa

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ppc
AR	56.54	14.62	5.23	7.65	1.64	0.12	3.01	0.70	0.06	0.17	10.16
AG	71.48	15.98	2.87	0.01	0.45	0.13	2.68	0.75	0.04	0.11	5.30
AM.	65.74	13.86	4.99	3.46	1.24	0.12	2.89	0.74	0.08	0.14	6.59

El análisis químico de las arcillas muestra:

1. El elevado contenido en  $\text{SiO}_2$  y bajo contenido en  $\text{CaO}$  de la arcilla gris.
2. El contenido en  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  es elevado, al ser las arcillas aluminosilicatos hidratados.

### 7.2.1.2 Caracterización mineralógica

La caracterización mineralógica se realizó por Difracción de Rayos X. Las fases cristalinas encontradas se muestran en la Tabla 7.2 y los difractogramas de cada muestra en las Figuras 7.2 a 7.4.

**Tabla 7.2.** Composición mineralógica arcillas

	AR	AG	AM
Cuarzo	X	X	X
Caolinita	X	X	X
Ilita	X	X	X
Moscovita	X	X	X
Calcita	X		

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X muestran que:

1. Los minerales arcillosos presentes en las arcillas son la caolinita, ilita y moscovita.
2. Se detecta la presencia de cuarzo, que es un tectosilicato.
3. En la arcilla roja se detecta la presencia de calcita, la cual no aparece en la mezcla de arcillas. La cantidad de este compuesto en la arcilla roja es muy pequeña, y al mezclarla con la gris, que no la contiene, hace que no sea detectable por difracción de Rayos X.
4. Existe un contenido de fase vítrea muy pequeño como pone de manifiesto el fondo tan pequeño que presentan los difractogramas obtenidos.

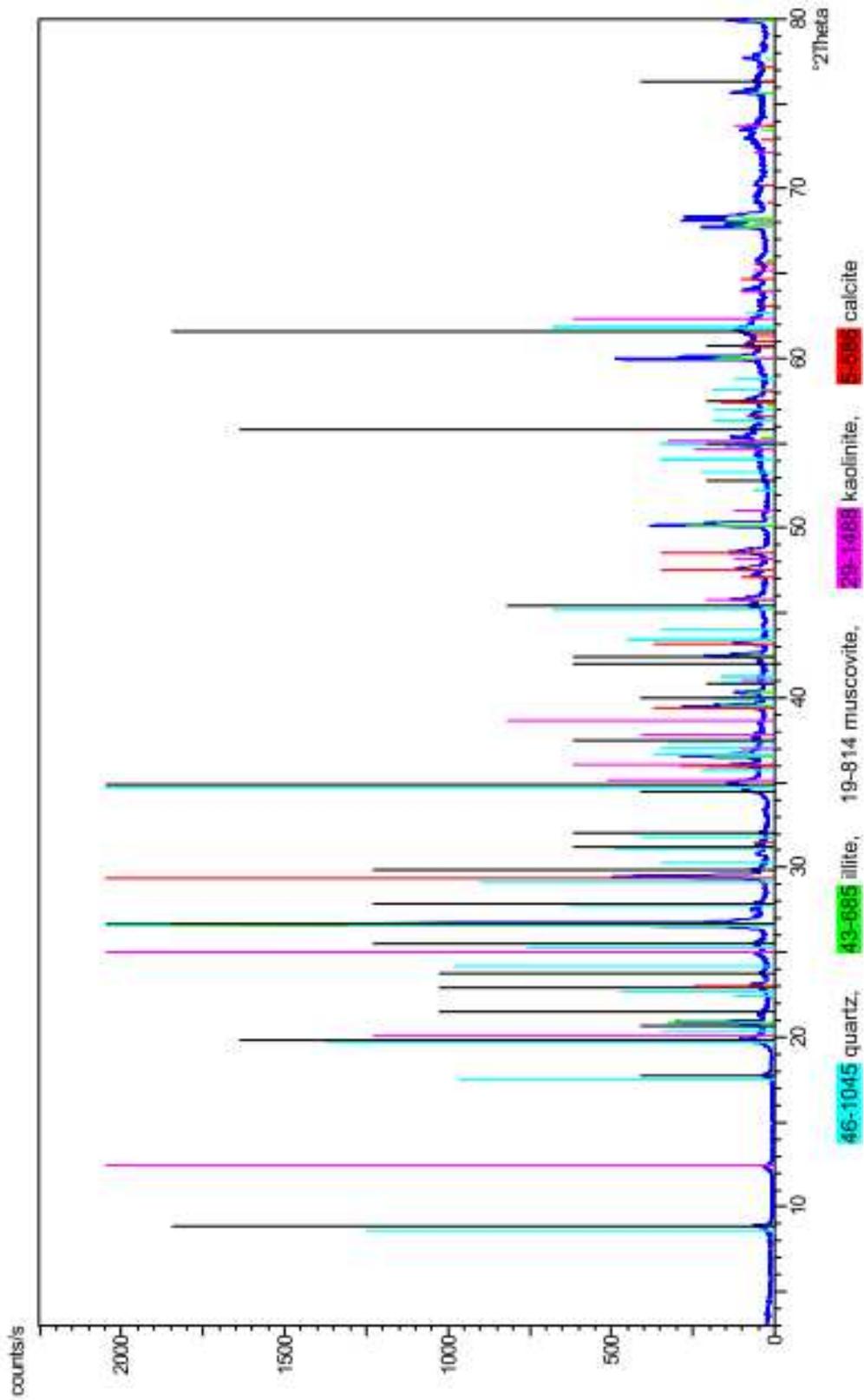


Figura 7.2. Difractograma Arcilla Roja

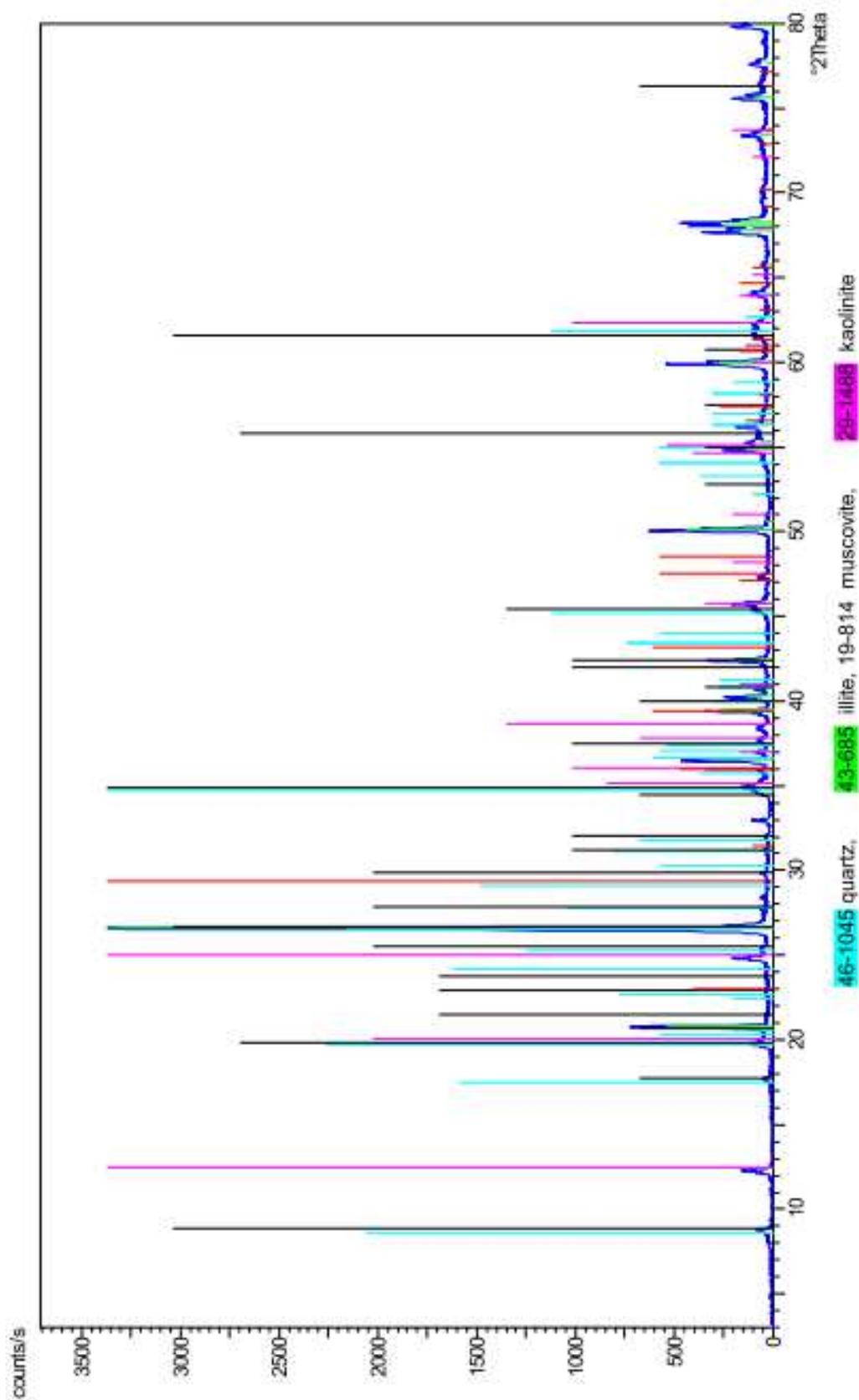


Figura 7.3. Difractograma Arcilla Gris

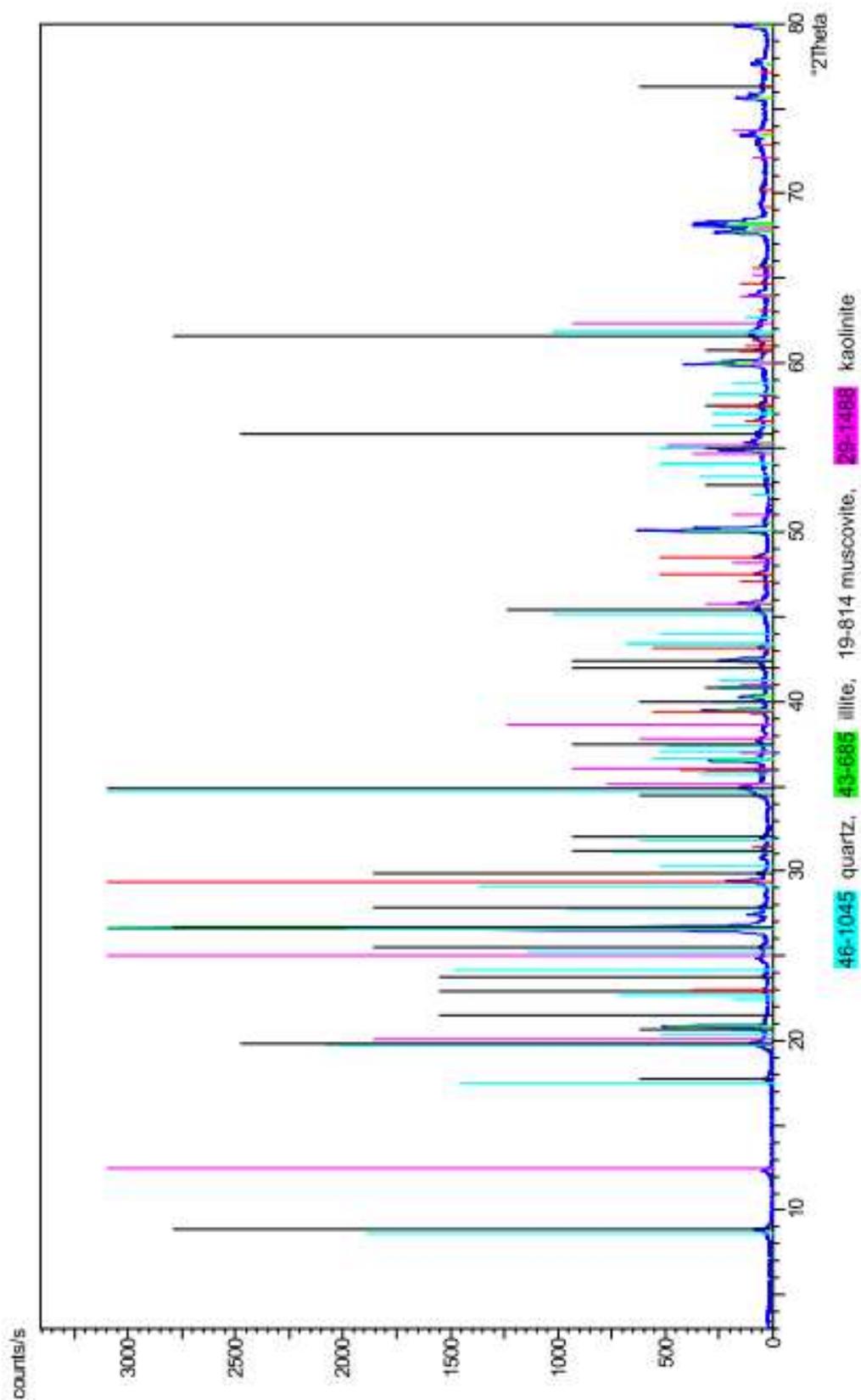


Figura 7.4. Difractograma Acilla Mezcla

## 7.2.2 Plasticidad

### 7.2.2.1 Introducción

La plasticidad es la propiedad física más importante de las arcillas y en consecuencia de la mezcla cerámica. Como ya se ha comentado anteriormente, depende fundamentalmente del contenido en agua y, por ello, si la mezcla está seca no es plástica y se disgrega, y con exceso de agua se separa en láminas. Cuando la mezcla esta convenientemente humedecida puede adoptar cualquier forma.

Por ello, es imprescindible llevar a cabo un estudio sobre el efecto que tendrá la adición de escoria LD sobre la plasticidad de las arcillas empleadas. La plasticidad de un material o mezcla se calcula a partir de los límites de Atterberg.

#### Límites de Atterberg

La plasticidad es la propiedad más importante de las mezclas cerámicas para un correcto conformado de los productos finales.

Para determinar la plasticidad de las arcillas empleadas y estudiar el efecto que la escoria LD tiene sobre esta propiedad, se determinaron el límite líquido (LL) y el límite plástico (LP) según los trabajos realizados por Atterberg y completados por Casagrande. El índice de plasticidad (IP) se define como la diferencia entre el límite líquido y el plástico. Según Atterberg una arcilla es más plástica cuanto más separados están su límite plástico y su límite líquido.

- EL límite líquido (LL) es el punto de paso del estado líquido al plástico y se mide por la cantidad de agua que contiene el material en el momento en que se pierde la fluidez de un líquido denso.
- EL límite plástico (LP) es el punto en el que se pasa del estado plástico al semisólido, y se mide por la cantidad de agua que contiene un material en el momento en que se pierde la plasticidad y deja de ser moldeable.

En la Figura 7.5 se representa gráficamente el límite líquido y el límite plástico de las arcillas o de las mezclas cerámicas en función de su contenido en agua.

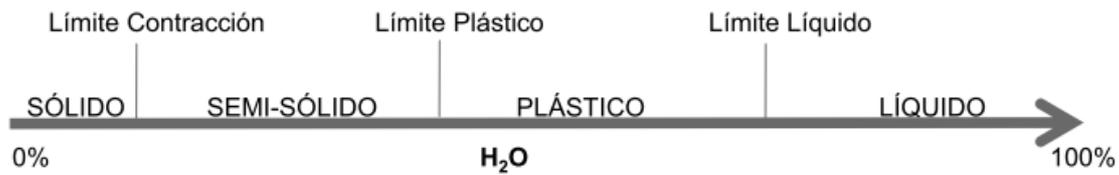


Figura 7.5. Límites líquido y plástico en función del %H<sub>2</sub>O

El conocer los límites de Atterberg de una arcilla no indica cual es el agua óptima de amasado, pero si señala los límites entre los que se debe buscar.

### Límite líquido.

La determinación del límite líquido se realiza por medio de un ensayo que se encuentra normalizado (UNE 103-103-94). Se comienza amasando con agua destilada, una determinada cantidad de arcilla (150 a 200 gramos) menor de 400  $\mu$ m, procurando añadir la cantidad de agua necesaria para acercarse lo más posible al límite líquido.

La masa así obtenida se coloca en la cuchara de Casagrande (Figura 7.6). A continuación se abre un surco con un acanalador normalizado y se comienza a dar vueltas a la manivela, con lo cual, por medio de una excéntrica, se levanta la cuchara y cae desde la altura de un centímetro. Se dan dos golpes por segundo. Se continúa la operación hasta que las paredes del surco se unen por su fondo en una longitud de 13 mm. Si esto ocurre al dar exactamente 25 vueltas a la manivela, el contenido de humedad de la masa se corresponde con su límite líquido.

Experimentalmente se hacen dos ensayos y se determinan sus correspondientes humedades en tantos por ciento. Para que el ensayo sea válido el número de golpes debe estar comprendido entre 15 y 35. Se ha de obtener una determinación entre 15 y 25 golpes y otra entre 25 y 35. Si después de varias determinaciones, el número de golpes requerido para cerrar el surco fuese siempre inferior a 25 es que no se puede determinar el límite líquido y se debe clasificar dicha arcilla como no plástica.

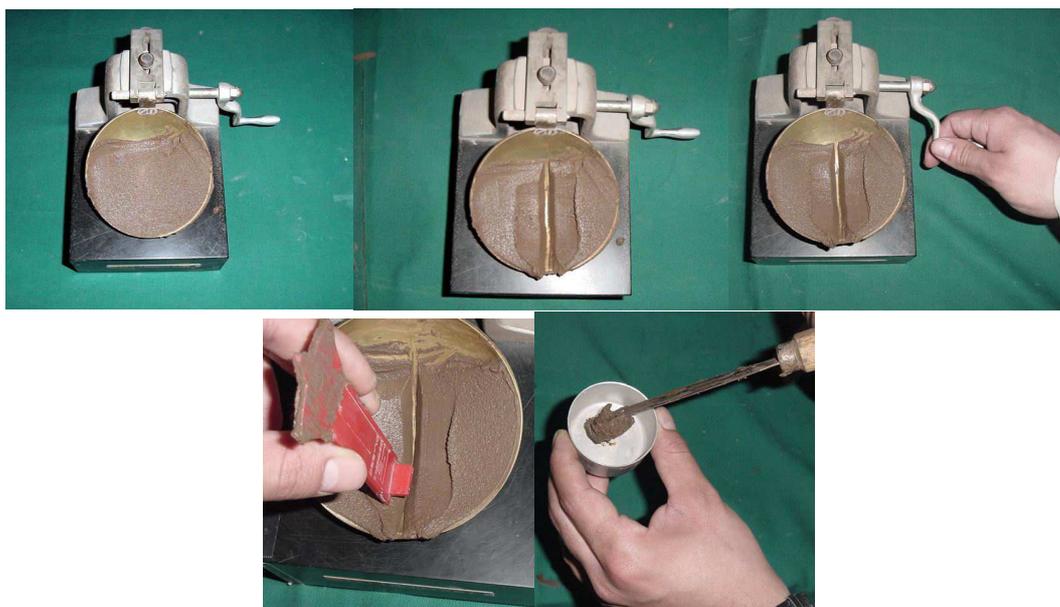


Figura 7.6. Cuchara Casagrande: determinación límite líquido

### Límite plástico

La determinación del límite plástico se realiza con la fracción del material arcilloso que pasa por el tamiz de abertura 400  $\mu\text{m}$ . Se le añade una cantidad de agua algo superior a la del límite plástico y se forma una bola sin que se resquebraje.

Se toman unos 8 gramos de la bola y se forma una especie de elipsoide, el cual se rueda entre la palma de la mano y una superficie lisa que no absorba mucha humedad hasta llegar a un diámetro de 3 mm, Figura 7.7. Si al llegar a éste diámetro no se ha cuarteado el cilindro, de modo que quede dividido en trozos de unos 6 mm de longitud, se vuelve a formar el elipsoide con menor cantidad de humedad y se rueda de nuevo. La arcilla se encontrará en su límite plástico cuando se cuarteé el cilindro.

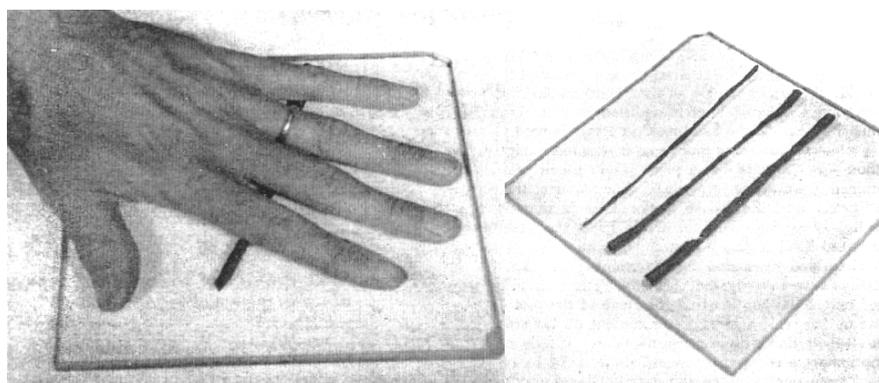


Figura 7.7. Determinación límite plástico

### 7.2.2.2 Plasticidad Arcillas: Influencia de la escoria LD

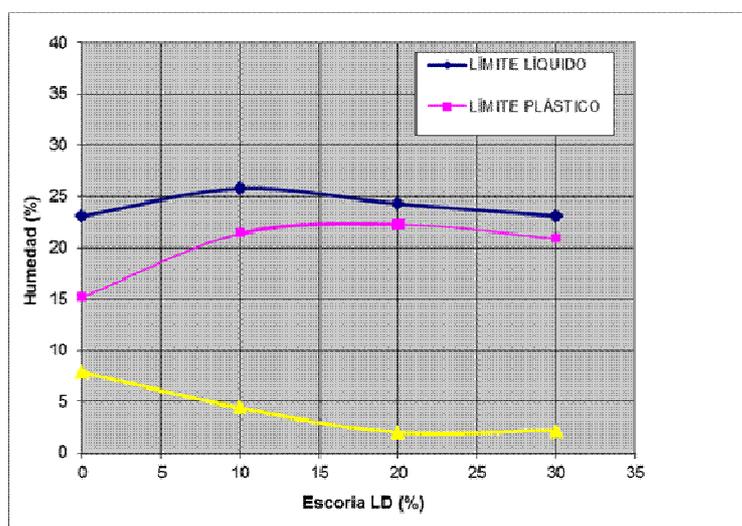
Se prepararon varias mezclas de arcilla y escoria LD para determinar la influencia que la escoria LD tiene en la plasticidad de las arcillas. En la Tabla 7.3 se muestran las mezclas estudiadas así como los resultados obtenidos.

La cantidad máxima de escoria LD añadida fue de un 30% ya que, en la industria cerámica, la cantidad de desgrasante que se añade a la arcilla se sitúa en el entorno del 15%-25%.

**Tabla 7.3.** LL, LP e IP de las arcillas y de las mezcla arcillas+escoria LD

Muestra	Arcilla (%)	Escoria LD (%)	Golpes	Humedad (%)	LL (%)	LP (%)	IP
A	100	0	19	24	23.1	15.2	7.9
			34	22.3			
B	90	10	19	26.3	25.8	21.4	4.4
			30	25.4			
C	80	20	19	24.9	24.3	22.3	2.0
			36	23.6			
D	70	30	18	23.9	23.1	20.9	2.2
			32	22.5			

En la Figura 7.8 se representa gráficamente el límite líquido, el límite plástico y el índice de plasticidad de la arcilla y de las mezclas con escoria LD.



**Figura 7.8.** LL, LP e IP arcilla+escoria LD.

Del estudio de plasticidad de la arcilla mezcla y de las mezclas arcilla+escoria LD se sacan las siguientes conclusiones:

1. La influencia de escoria LD sobre el límite líquido es pequeña, mientras que si afecta notablemente al límite plástico desplazándose hacia contenidos de humedad bastante superiores.
2. El índice plasticidad (Intervalo de humedad en el cual la mezcla presenta la consistencia plástica y es moldeable por extrusión) disminuye de forma significativa al aumentar el contenido de escoria LD, pasando de 7,9 a 2,2.

Por tanto, la adición de escoria LD no perjudica de forma significativa el comportamiento plástico de la mezcla, pero hace disminuir el IP al acercarse significativamente el LL y el LP de las mezclas. Por tanto, habrá que tener cuidado al añadir el agua a la mezcla cerámica para no rebasar los límites establecidos.

### 7.2.3 Proceso de fabricación

Para la fabricación de las piezas cerámicas en el laboratorio se van a utilizar como materias la arcilla mezcla y escoria LD.

Las etapas seguidas en el proceso de fabricación han sido las siguientes:

1. Molienda de las materias primas: La reducción de tamaño se ha llevado a cabo de modo que el material pulverizado fuese menor de 200  $\mu\text{m}$ .
2. Dosificación o formulación de la pasta cerámica: la arcilla mezcla empleada contiene un 60% de arcilla roja y un 40% de arcilla gris.

A la arcilla mezcla se le añadió un 10%, 20% y 30% de escoria LD respectivamente, a continuación se añadió el agua y se homogeneizó la mezcla. La cantidad de agua en la mezcla se fijó en el 8% de la masa total debido al proceso seguido para el conformado de las piezas. El agua actúa como ligante, proporcionando a la pieza conformada una adecuada resistencia mecánica para su manejo y manipulación.

3. Conformado: La técnica empleada fue el prensado, ya que en el laboratorio no se dispone de una máquina de extrusión. Se empleó una prensa hidráulica uniaxial de 10 toneladas.

Se conformaron piezas paralelepédicas de base cuadrada 50x50mm y altura 20mm, así como cilindros de diámetro 40mm y altura 40mm. Tras el prensado, se pesaron y midieron las piezas en verde, con el objetivo de determinar la variación en masa y en volumen que tiene lugar en los procesos de secado y de cocción.

4. Secado en estufa a 105-110°C durante un período de tiempo de 24 horas. Una vez terminado el proceso de secado se volvieron a pesar y a medir las piezas cerámicas.
5. Cocción: la temperatura máxima de cocción fueron 1100°C y la duración del proceso fue de, aproximadamente, 16 horas. Una vez terminado el proceso de cocción se volvieron a pesar y a medir las piezas. Los parámetros fijados para la cocción fueron:
  - Velocidad de calentamiento: 2 °C/minuto.
  - Tiempo de estancia a la máxima temperatura: 60 minutos.
  - Velocidad de enfriamiento: 2 °C/minuto.

Se llevó a cabo el estudio sobre la influencia que distintos parámetros (cantidad de escoria LD, temperatura de cocción y fuerza del prensado) tienen sobre las propiedades de las piezas cerámicas fabricadas. Estos parámetros se variaron entre los siguientes valores:

1. Dosificación de la escoria: 10, 20 y 30 %.
2. Temperatura de cocción: 900, 1000 y 1100 °C.
3. Presión de prensado: 5, 10, 15 MPa.

Las piezas fabricadas fueron codificadas de la siguiente manera: ELD-%escoria-Temperatura cocción-Presión conformado. Así, por ejemplo:

- ELD10090005: 10% escoria, cocida a 900°C y conformada con presión de 5 MPa.
- ELD20110010: 20% escoria, cocida a 1100°C y conformada con presión de 10 MPa.

### 7.3 Caracterización de las piezas cerámicas

Las propiedades a exigir a un producto cerámico, a nivel nacional, vienen regidas por la normativa AENOR, en la cual se recogen las normas UNE que se han de seguir para su determinación.

Algunos de los ensayos que exige la normativa nacional, como son: dimensiones y tolerancias dimensionales, planeidad, espesores de pared, porcentaje de huecos y volumen del mayor hueco, espesor combinado de tabiquillos y masa, no fueron realizados dado que el proceso de fabricación de las piezas en el laboratorio (prensado) y/o las piezas fabricadas (cilindros y paralelepípedo macizos) no lo permitían.

A continuación se comentan estas propiedades, exigidas por la normativa española, y la forma de controlarlas a partir de los ensayos normalizados. Los criterios de rechazo de las piezas cuando no se cumplan las exigencias, figuran en las normas UNE 67019 y NBE-MV-201/1972.

Los productos cerámicos obtenidos en el laboratorio se sometieron a los siguientes ensayos normalizados de uso generalizado en la industria cerámica ladrillera:

1. Ensayos organolépticos: observación visual.
2. Densidades, porosidades y absorción de agua: UNE EN 993-1-1996.
3. Capilaridad o succión: UNE EN 772-11.
4. Heladicidad: UNE 67028 EX 1997.
5. Expansión por humedad: UNE 67036 1999.
6. Resistencia mecánica: UNE EN 772-1 2002.
7. Caliches: UNE 67039 1993.
8. Eflorescencias: UNE 67029 EX 1995.

### 7.3.1 Variaciones en peso y en volumen

Las piezas fabricadas han sufrido variaciones en su volumen tras su secado y cocción. Siendo la contracción media de un 2,03% de media para las piezas paralelepédicas y de un 2,35% de media para las cilíndricas, muy similar en ambas geometrías.

Del mismo modo, las piezas cerámicas fabricadas sufren una variación en peso después de la cocción en el horno. Se observa que las piezas con forma de paralelepípedo, pierden una media del 13% en peso las piezas cilíndricas tienen una pérdida en peso del 13,1% de media. La pérdida de peso que experimentan las piezas cerámicas es casi idéntica, con indiferencia de su forma geométrica.

### 7.3.2 Ensayos organolépticos

El estudio de las propiedades organolépticas consiste en comprobar visualmente parámetros como el color de las piezas cerámicas, la existencia de grietas, mellas o deformaciones.

#### 7.3.2.1 Color

Las piezas cerámicas fabricadas con escoria LD (ELD), presentan unas tonalidades marrón arenosas, que van desde un tono más claro a uno más oscuro, según se aumenta el porcentaje de escoria LD en la mezcla y/o se aumenta la temperatura de cocción.

El tono más claro corresponde a las piezas fabricadas con un porcentaje de escoria LD en la mezcla de un 10% y sometidas a una temperatura de cocción de 900°C. El tono más oscuro, dentro de esta gama de tonos marrón arenosos, es el de las piezas fabricadas con un porcentaje de escoria LD en la mezcla de un 30% y cocidas a una temperatura de 1100°C. El parámetro presión de conformado no influye en el color que presentan las piezas cocidas.

En la Figura 7.9 puede observarse el color de las piezas según el porcentaje de escoria LD añadida y la temperatura de cocción.



Figura 7.9. Color piezas cerámicas (izda.-dcha.: 10%, 20% y 30% escoria LD, abajo-arriba: 900°C, 1000°C y 1100°C)

### 7.3.2.2 Grietas, mellas y deformaciones

Ninguna de las piezas cerámicas fabricadas con escorias de acería LD presenta mellas, grietas y/o deformaciones perceptibles a la vista.

### 7.3.3 Densidad, porosidad y absorción de agua

Es de interés obtener piezas cerámicas ligeras de cara a una fácil manipulación durante su uso en la construcción, estando la densidad de estas piezas condicionado por el contenido en metales pesados como el hierro.

La porosidad de un material conformado tiene una incidencia directa en parámetros como la resistencia mecánica, el aislamiento acústico, al aislamiento térmico y la resistencia frente al ataque químico. Si la pieza cerámica es muy porosa, su resistencia mecánica será baja así como el aislamiento acústico y la resistencia al ataque químico, mientras que el aislamiento térmico será alto ya que la conductividad térmica de los materiales porosos es menor que la de los materiales más densos.

#### 7.3.3.1 Densidad

Se determinaron la densidad global, la densidad aparente y la densidad real sobre piezas paralelepédicas. La densidad global y la aparente se calculan a partir del ensayo de la balanza hidrostática, y la densidad real por el método del volumenómetro para el que es necesario pulverizar la muestra.

En el método de la balanza hidrostática se basa en el Principio de Arquímedes. En primer lugar se calcula la masa del cuerpo,  $M$ , depositándolo sobre el platillo de la balanza. A continuación se suspende el cuerpo de un soporte y se introduce en un vaso o probeta lleno de agua sumergiéndole totalmente, y viendo el empuje que experimenta,  $E$ .

En el método del volumenómetro lo que se mide es el volumen de líquido desplazado por un sólido sumergido en su interior. En la Figura 7.10 se representan gráficamente los resultados obtenidos.

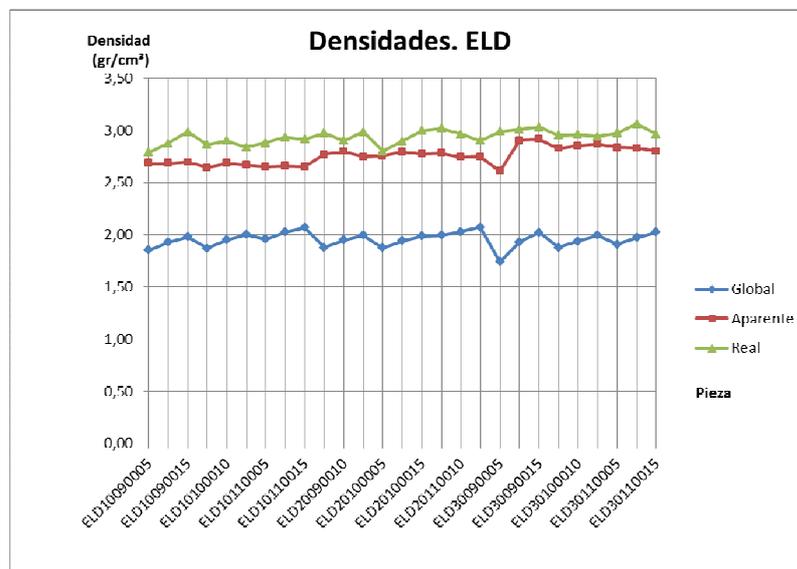


Figura 7.10. Densidades piezas cerámicas

Los valores medios obtenidos para los distintos porcentajes de escoria LD se muestran en la Tabla 7.4.

Tabla 7.4. Densidad media piezas cerámicas

Valor Medio	Densidades (gr/cm³)		
	Global	Aparente	Real
10% ELD	1,96	2,67	2,89
20% ELD	1,97	2,77	2,94
30% ELD	1,93	2,83	2,99

En general la densidad aparente y la densidad real de las piezas cerámicas aumentan a mayor contenido de escoria LD.

### 7.3.3.2 Porosidad

En este estudio se han calculado, la porosidad abierta y la porosidad total a partir de los datos obtenidos en el ensayo de densidades. En la Figura 7.11 y las Tablas 7.5 y 7.6 se muestran los resultados obtenidos.

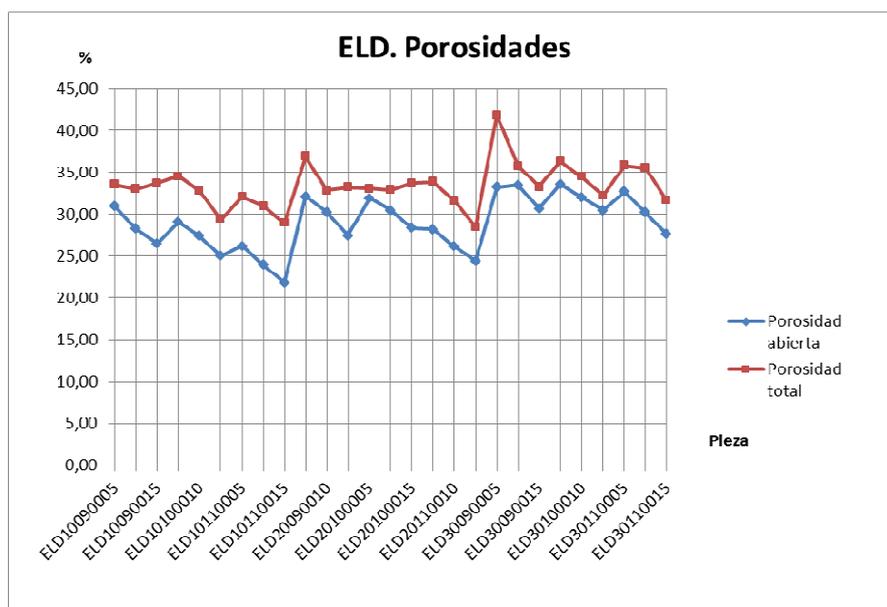


Figura 7.11. Porosidades piezas cerámicas

Tabla 7.5. % Porosidad abierta piezas cerámicas

	900°C			1000°C			1100°C		
	5MPa	10MPa	15MPa	5MPa	10MPa	15MPa	5MPa	10MPa	15MPa
10% ELD	30,95	28,25	26,53	29,09	27,41	25,00	26,20	23,96	21,86
20% ELD	32,13	30,26	27,45	31,94	30,45	28,32	28,21	26,14	24,44
30% ELD	33,25	33,52	30,68	33,57	32,04	30,48	32,72	30,23	27,63

Tabla 7.6. % Porosidad total piezas cerámicas

	900°C			1000°C			1100°C		
	5MPa	10MPa	15MPa	5MPa	10MPa	15MPa	5MPa	10MPa	15MPa
10% ELD	33,56	33,02	33,69	34,56	32,80	29,38	32,08	30,98	28,94
20% ELD	36,87	32,84	33,22	33,06	32,94	33,69	33,86	31,60	28,50
30% ELD	41,81	35,78	33,29	36,38	34,47	32,23	35,85	35,54	31,68

Comparando cada grupo de piezas fabricadas con la misma cantidad de escoria LD, se observa una disminución de la porosidad al aumentar la presión del conformado así como al aumentar la temperatura de cocción.

### 7.3.3.3 Absorción de agua

La absorción de agua de las piezas cerámicas se determina saturando las piezas con agua y estableciendo la relación entre el peso la pieza cerámica saturada y el peso seco de la misma. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7.12 y en la Tabla 7.7.

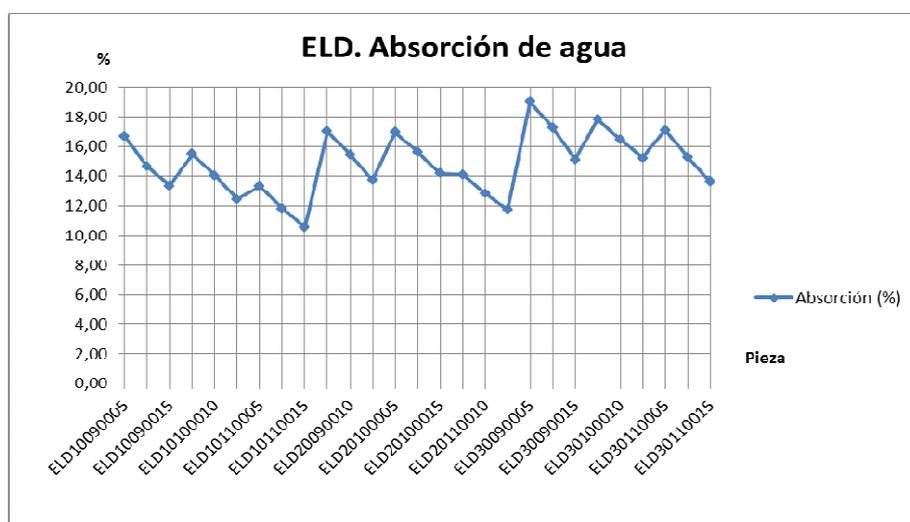


Figura 7.12. Absorción de agua piezas cerámicas

Tabla 7.7. % Absorción de agua piezas cerámicas

	900°C			1000°C			1100°C		
	5MPa	10MPa	15MPa	5MPa	10MPa	15MPa	5MPa	10MPa	15MPa
10% ELD	16,68	14,64	13,38	15,50	14,04	12,46	13,34	11,82	10,54
20% ELD	17,05	15,48	13,72	16,99	15,64	14,20	14,09	12,85	11,75
30% ELD	19,04	17,30	15,13	17,84	16,49	15,25	17,12	15,29	13,61

En general, la tendencia que se observa es que a mayor contenido de escoria LD en las piezas, mayor absorción de agua presentan, bajo las mismas condiciones de conformado y presión. Además, al aumentar la presión de conformado y la temperatura de cocción, manteniendo constante el contenido de escoria de acería LD en la mezcla, la absorción de agua disminuye.

### 7.3.4 Capilaridad o succión

El ensayo de capilaridad o succión permite determinar la capacidad que tiene un material para absorber un líquido (UNE EN 772-11). La capilaridad o succión es un parámetro muy importante a tener en cuenta a la hora de poner en contacto la pasta de mortero con el ladrillo, de cara a la correcta ejecución de la obra.

En la Figura 7.13 se muestra la marca de agua en una de las piezas cerámicas tras ser sometida al ensayo de succión, y en la Figura 7.14 se muestran los resultados obtenidos para todas las piezas fabricadas.



Figura 7.13. Marca de agua tras ensayo

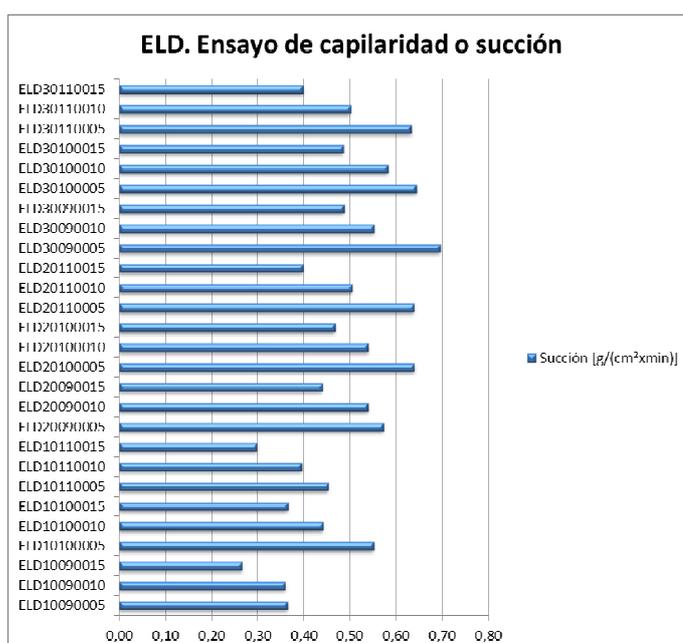


Figura 7.14. Capilaridad o succión piezas cerámicas

El pliego de condiciones técnicas particulares de una obra puede fijar el límite de succión de agua de los ladrillos, pero en ningún caso puede superar los  $0.45 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{minuto}$ . Fijado este límite, se observa que solamente 11 piezas no lo superan, principalmente las que contienen un 10% de escoria LD.

En la práctica existe una práctica muy común que consiste en sumergir brevemente en agua los ladrillos antes de su colocación. Esta práctica es aconsejable en cualquier caso e imprescindible si la succión es mayor de  $0.15 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{minuto}$ , con el fin de evitar la deshidratación del mortero que impediría su correcto fraguado y el desarrollo adecuado de la resistencia. Todas las piezas fabricadas con escoria de acería LD superan este límite, por lo que antes de su uso han de ser sumergidas en agua.

### 7.3.5 Heladicidad

El ensayo de heladicidad determina el comportamiento de las piezas cerámicas frente a la acción del hielo (UNE 67028 EX 1997). El agua, al helarse, aumenta de volumen aproximadamente en un 10%. Los materiales cuya cohesión no es capaz de resistir las dilataciones producidas al helarse el agua contenida en los poros, se agrietan, desprenden escamas, se redondean las aristas y disminuye su resistencia mecánica.

En función de los resultados, las piezas se clasifican en:

- ROTA 0 pieza sin defectos aparentes.
- ROTA 1 cuando presenta fisuras.
- ROTA 2 piezas que tienen después del ensayo grietas grandes.
- ROTA 3 piezas que se rompen en varios trozos.

Resultados obtenidos para cada pieza se muestran en la Tabla 7.8.

**Tabla 7.8.** Resultados Heladicidad

Pieza	Resultado	Índice Rotura
ELD10090005	Heladiza	ROTA 3
ELD10090010	Heladiza	ROTA 3
ELD10090015	Heladiza	ROTA 2
ELD10100005	Heladiza	ROTA 3
ELD10100010	Heladiza	ROTA 3
ELD10100015	Heladiza	ROTA 3
ELD10110005	Heladiza	ROTA 3
ELD10110010	Heladiza	ROTA 3
ELD10110015	Heladiza	ROTA 3
ELD20090005	Heladiza	ROTA 3
ELD20090010	Heladiza	ROTA 3
ELD20090015	Heladiza	ROTA 3
ELD20100005	Heladiza	ROTA 3
ELD20100010	Heladiza	ROTA 3
ELD20100015	Heladiza	ROTA 3
ELD20110005	Heladiza	ROTA 3
ELD20110010	Heladiza	ROTA 3
ELD20110015	Heladiza	ROTA 3
ELD30090005	No heladiza	ROTA 0
ELD30090010	Heladiza	ROTA 2
ELD30090015	Heladiza	ROTA 2
ELD30100005	Heladiza	ROTA 3
ELD30100010	Heladiza	ROTA 3
ELD30100015	Heladiza	ROTA 3
ELD30110005	Heladiza	ROTA 3
ELD30110010	Heladiza	ROTA 3
ELD30110015	Heladiza	ROTA 3

Todas las piezas cerámicas son “heladizas” siendo la mayoría de los casos tipo ROTA 3 y algunos de ellos tipo ROTA 2.

En la Figura 7.15 se muestra el aspecto que presentan algunas de las piezas cerámicas tras ser sometidas a los ciclos hielo/deshielo.



**Figura 7.15.** Piezas cerámicas tras ensayo heladicidad (izda.-dcha.: 10%, 20% y 30% escoria LD)

### 7.3.6 Expansión por humedad

El ensayo para determinar la expansión por humedad (UNE 67036-1999), se emplea para conocer de una manera rápida el aumento de dimensiones que pueden padecer diversos tipos de materiales a causa de la humedad, ya que es un fenómeno lento que se produce a lo largo de varios años de forma natural.

Para las piezas cerámicas ensayadas, los resultados obtenidos se distribuyen de una forma algo aleatoria, según puede observarse en la Figura 7.16. De todos modos, parece patente que las piezas experimentan en mayor grado fenómenos de contracción que de expansión. Los valores que se han recogido del ensayo de expansión por humedad para las piezas cerámicas se encuentran comprendidos entre los 2,49 mm/m de contracción y 0,85 mm/m de expansión.

No existe ninguna referencia de un valor máximo de expansión por humedad que deban cumplir los ladrillos cara vista, mientras que para bovedillas el valor medio máximo es de 0,55 mm/m, no superando individualmente los 0,65 mm/m.

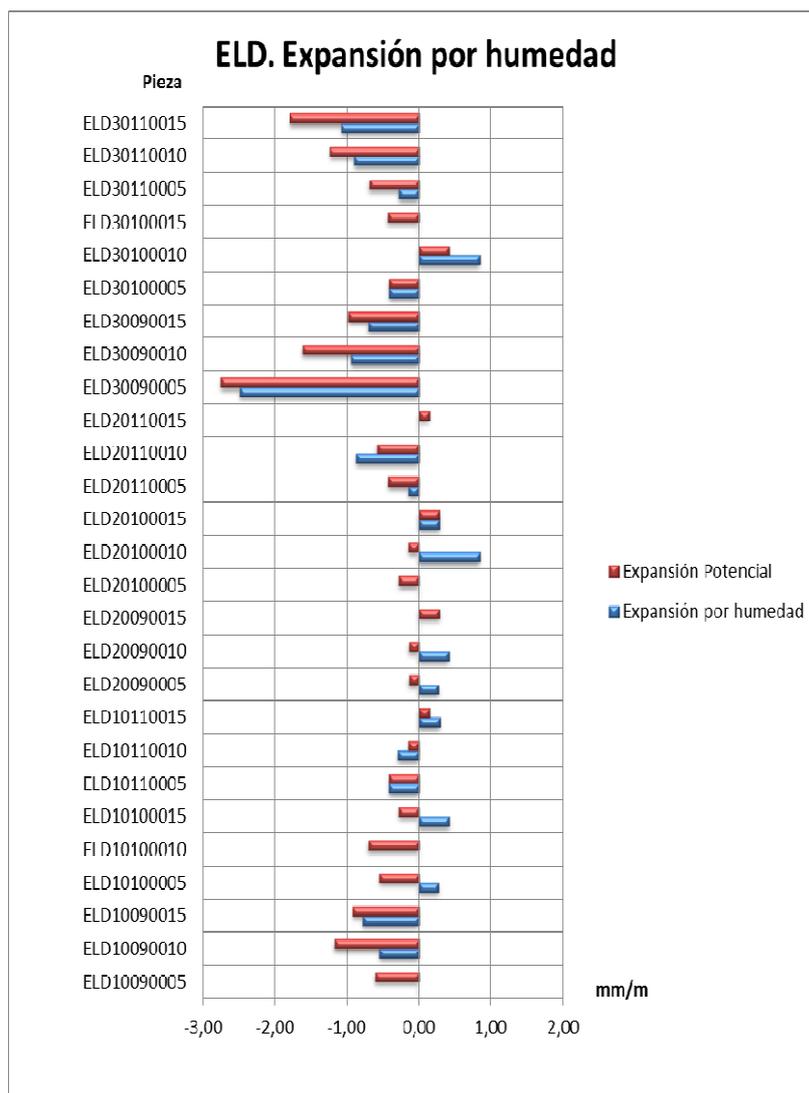


Figura 7.16. Resultados expansión por humedad

### 7.3.7 Resistencia mecánica

El ensayo de resistencia mecánica al que se sometieron las piezas cerámicas cocidas fue un ensayo de compresión, ejerciendo un esfuerzo axial en dirección perpendicular a la cara mayor de las mismas (UNE-EN 772-1 2002). El ensayo se realizó sobre piezas con forma de cilindro y se ha utilizado la máquina universal de ensayos mecánicos. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7.17.

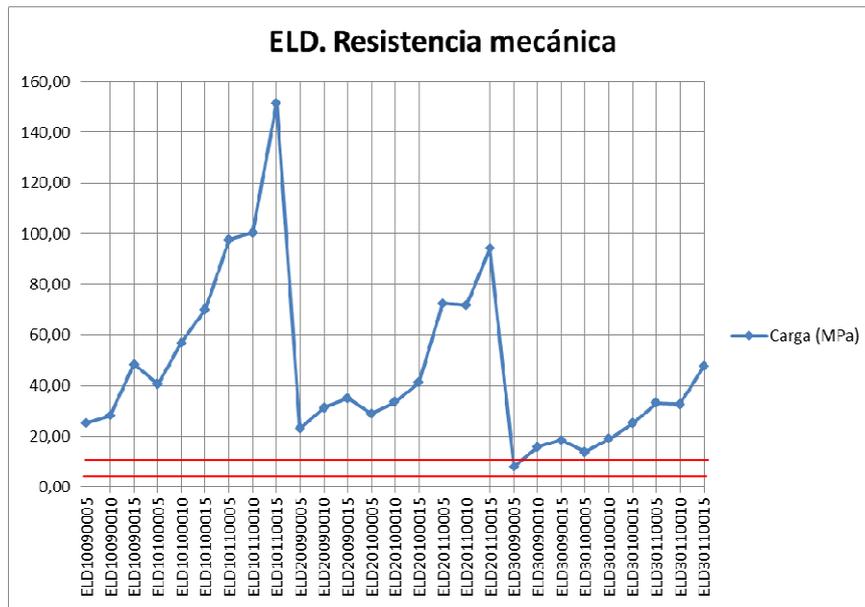


Figura 7.17. Resistencia mecánica piezas cerámicas

Las especificaciones de resistencia mecánica a compresión para los ladrillos cerámicos empleados en construcción son las siguientes:

- Ladrillos macizos y perforados:  $\geq 10$  MPa.
- Ladrillos huecos:  $\geq 5$  MPa.

Se observa como la resistencia mecánica de las piezas disminuye a medida que aumenta el contenido en escoria LD, y aumenta con la temperatura de cocción y la presión del conformado. En la Tabla 7.9 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 7.9. Resistencia mecánica a compresión de las piezas cerámicas en MPa

Cocción	900°C			1000°C			1100°C		
	5MPa	10MPa	15MPa	5MPa	10MPa	15MPa	5MPa	10MPa	15MPa
10% ELD	25,18	28,02	48,34	40,45	56,84	70,00	97,67	100,31	151,69
20% ELD	22,92	31,12	34,97	28,78	33,35	41,27	72,35	71,66	94,2
30% ELD	7,96	15,73	18,34	13,63	18,84	25,01	33,03	32,59	47,51

Según los resultados obtenidos en el ensayo de resistencia mecánica, todas las piezas cerámicas superan los 5 MPa, valor mínimo establecido para ladrillos huecos. Sólo existe una pieza cerámica (30% escoria LD, 900°C, 5 MPa), cuya resistencia mecánica a la compresión (7,96 MPa), se encuentra por debajo de los 10 MPa, valor mínimo establecido para ladrillos perforados y macizos.

A partir de los resultados de resistencia mecánica, las piezas cerámicas pueden ser empleadas indistintamente como ladrillos huecos, ladrillos perforados o ladrillos macizos.

### 7.3.8 Caliches

Los caliches son los granos de óxido cálcico (cal viva) existentes en las piezas cerámicas de arcilla cocida, que se generan durante la cocción por la descarbonatación de las calizas y los fósiles marinos, contenidos en las materias primas. Su presencia se detecta visualmente por el color blanco que poseen.

Por la acción de la humedad ambiente, estos gránulos de cal viva dan lugar a la siguiente reacción:



Esta reacción de hidratación produce un aumento de volumen, lo que provoca desconchados en las piezas cerámicas.

Al ser gránulos de cal viva, tiene especial relevancia el tamaño de grano de los componentes en la mezcla para la fabricación de piezas cerámicas. En este estudio y para la fabricación de las piezas cerámicas con escoria LD en la mezcla, se han molido y cribado las materias primas por debajo de las 200  $\mu\text{m}$ .

Los resultados obtenidos después de realizar el ensayo de caliches a las piezas cerámicas que contienen escoria LD, confirman que no hay presencia de inclusiones calcáreas, por lo que no se han producido desconchamientos en las piezas.

Se puede concluir, por tanto, que no hay presencia de caliches en las piezas cerámicas fabricadas con escoria LD.

### 7.3.9 Eflorescencias

El ensayo de eflorescencias (UNE 67029 EX 1995) se emplea para determinar la aparición o no, de manchas de color blanquecino, que pueden ser visibles en la cara vista de un ladrillo en una edificación, Figura 7.18.



**Figura 7.18.** Detalle eflorescencia en ladrillo cara vista

Las eflorescencias están formadas por distintos tipos de sales solubles, en un mayor porcentaje de sulfatos, aunque también puede haber presencia de carbonatos y/o cloruros. Estas sales solubles cristalizan al evaporarse el agua.

El proceso de aparición de las eflorescencias se debe a la disolución de sales solubles de distinta procedencia (cemento, arena, etc.) en el agua del mortero. Esta agua entra en el ladrillo por sus capilares llegando hasta la superficie cara vista, donde el agua se evapora quedando depositadas en la superficie del ladrillo las sales que transporta.

El estudio de las eflorescencias es de vital importancia en ladrillos cara vista, no siendo de tanta trascendencia para ladrillos tabiquereros no vistos.

Después de someter todas las piezas cerámicas fabricadas con escoria LD al ensayo de eflorescencias, se han calcificado las piezas según la normativa UNE 67029 EX 1995. El ensayo, que es destructivo, se ha llevado a cabo sobre las piezas con forma cilíndrica, exponiendo una de sus bases a la evaporación.

Las piezas cerámicas se clasifican en:

- No eflorecidas: no se observa la presencia de zonas blanquecinas.
- Ligeramente eflorecidas: se aprecian zonas ligeramente blanquecinas.
- Eflorecidas: se observa la presencia de manchas blancas.

Los resultados se comprueban de forma visual, obteniéndose los siguientes resultados:

- Todas las piezas cerámicas cocidas a 900°C son “no eflorecidas”.
- Las piezas cocidas a 1000°C son “ligeramente eflorecidas”.
- Las piezas cocidas a 1100°C son “eflorecidas” para contenido de escoria LD del 10% y 20%, mientras que para un 30% de escoria LD son “ligeramente eflorecidas”.

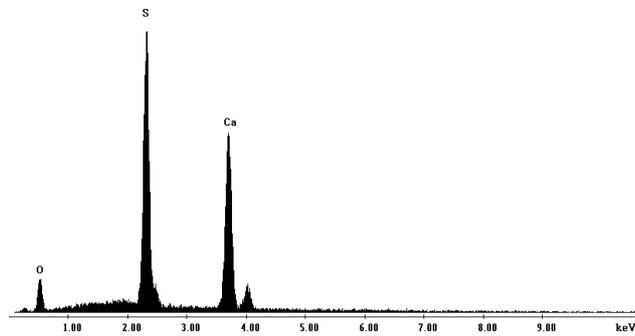
La Figura 7.19 muestra los resultados obtenidos para las piezas cerámicas con un 10% de escoria LD. En la fila superior están situadas las piezas cerámicas sometidas al ensayo de eflorescencias, mientras que en la fila inferior se encuentran las piezas antes del ensayo.



**Figura 7.19.** Eflorescencia piezas 10% escoria LD cocidas a 900°C, 1000°C y 1100°C (izda.-dcha.)

Con el fin de determinar la naturaleza de las eflorescencias, se sometieron las piezas a un análisis por microscopía electrónica con microanálisis por sonda EDAX. Los resultados obtenidos para las eflorescencias y para las zonas no eflorecidas de las piezas cerámicas se muestran en las Figuras 7.20 y 7.21 respectivamente. Se observa como la eflorescencia se debe a la presencia de sulfatos de calcio en las materias primas empleadas.

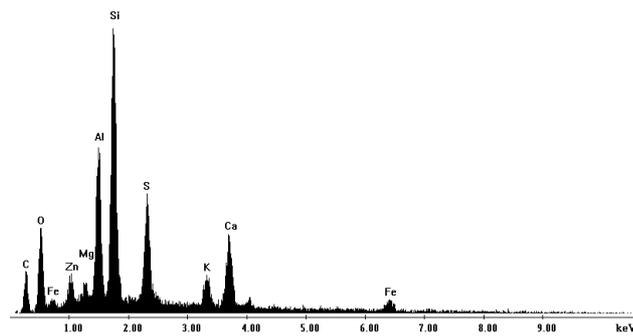
Label A: Chlorite [Norm.Σ= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28]



Elementos Efluorescencia
S
Ca
O

Figura 7.20. Componentes mayoritarios efluorescencia

Label A: Chlorite [Norm.Σ= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28]



Elementos No Efluorescencia
Si
Al
O
S
Ca
Fe

Figura 7.21. Componentes mayoritarios zona sin efluorescencia

### 7.3.10 Conclusiones

Las conclusiones generales que se obtienen de la caracterización de las piezas cerámicas fabricadas a escala laboratorio son:

- La densidad real de las piezas fabricadas alcanza valores alrededor de  $3 \text{ g/cm}^3$  lo que resulta de gran interés de cara al aislamiento acústico.
- Todas las piezas presentan valores elevados de capilaridad o succión, por encima de  $0.15 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{minuto}$ , pudiendo deshidratar el mortero en obra, disminuyendo la adherencia de las piezas cerámicas y generando problemas de fraguado. Este hecho es fácilmente evitable humedeciendo adecuadamente las piezas antes de su colocación en obra.
- La mayoría de las piezas han sido catalogadas como “heladizas”. Este hecho puede relacionarse con el espesor de las piezas fabricadas, así como con el proceso seguido en la fabricación ya que se molieron las materias primas por debajo de  $200 \mu\text{m}$  (ausencia de grano) lo que puede generar fisuras imperceptibles a la vista en el prensado.
- Sin duda el parámetro más espectacular por los resultados obtenidos, ha sido la resistencia mecánica a la compresión que han desarrollado las piezas cerámicas fabricadas. Los mayores valores se corresponden con las piezas cocidas a las temperaturas más altas, superando los 100 MPa.
- La mayoría de las piezas han desarrollado eflorescencias en mayor o menor medida. Este hecho se puede clasificar como un problema “estético”, por lo que las piezas pueden emplearse como ladrillos tabiqueros pero no como cara vista.

Por tanto, la conclusión general que se extrae de este estudio es que el uso de la escoria LD como desgrasante para la fabricación de ladrillos cerámicos es viable en el caso de ladrillos interiores y no para ladrillos cara vista debido principalmente a las eflorescencias.

## 7.4 Fabricación de piezas cerámicas a escala industrial

Después de los estudios realizados en el laboratorio, se estableció contacto con la empresa Cerámica La Espina, con el fin de llevar a cabo una prueba industrial utilizando la escoria LD como materia prima en la fabricación de ladrillos cerámicos a escala industrial.

A partir de los resultados obtenidos en el laboratorio (aparición de eflorescencias y mala resistencia al hielo/deshielo), se decidió fabricar ladrillos huecos no sustentantes para su uso en muros no vistos.

### 7.4.1 Proceso de fabricación

Las materias primas empleadas por Cerámica La Espina en la producción de sus ladrillos cerámicos son:

- Arcilla roja y blanca.
- Pizarra como agente desgrasante.
- Serrín como componente orgánico.

La escoria LD se ha empleado como sustituto de la pizarra y, con el fin de evitar problemas en el proceso de fabricación de la planta, se realizó la sustitución de forma gradual, comenzando con un 2% de escoria LD y aumentando hasta un máximo de un 7%.

Se observa como a partir del 5% de escoria LD los ladrillos pierden resistencia mecánica en verde deformándose. Se establece, por tanto, un 5% como la cantidad máxima de escoria LD que se puede añadir en el proceso industrial.

La mezcla cerámica con un 5% de escoria LD en su composición es conformada por extrusión, secada y cocida a 950°C. En la Figura 7.22 se muestran varias etapas del proceso industrial de fabricación de los ladrillo en la planta de Cerámica La Espina.



**Figura 7.22.** Proceso industrial fabricación ladrillos cerámicos

Durante el proceso de fabricación industrial de los ladrillos cerámicos, se encontraron importantes ventajas al emplear la escoria LD como sustituto parcial de la pizarra:

- Mayor capacidad de secado que con la pizarra como desgrasante.
- Mejora del rendimiento del secadero lo que implica un menor rechazo de ladrillos por generación de grietas.
- Reducción de costes: la mejora en el rendimiento del secadero implica reducción de costes energéticos y de materias primas.

Se encontró también una desventaja a tener en cuenta y es que disminuye ligeramente la resistencia mecánica en verde de los ladrillos, lo que limita el porcentaje de escoria a añadir.

La reducción de la resistencia mecánica en verde es importante para Cerámica La Espina debido a que apila los ladrillos en filas, una sobre otra hasta un total de diez, antes de introducirlos en el secadero y en el horno de cocción. En consecuencia, al disminuir la resistencia mecánica en verde, los ladrillos de las dos filas inferiores sufren deformaciones por el peso que soportan.

Sin embargo, en otros casos, cada fila de ladrillos se coloca sobre una bandeja, de modo que no soportan carga superior. En este caso, la reducción de la resistencia en verde no sería un inconveniente.

## 7.4.2 Ensayos caracterización ladrillos

La caracterización de los ladrillos fabricados empleando escoria LD como sustituto parcial de la pizarra, en un 5%, se realizó bajo la acreditación ENAC. Se realizaron los ensayos especificados por la marca N de AENOR para piezas de arcilla cocida RP 34.14. Los ensayos a realizar sobre los ladrillos huecos según la normativa AENOR, así como el criterio de aceptación, se recogen en la Tabla 7.10.

**Tabla 7.10.** Ensayos normativa AENOR ladrillos huecos de arcilla cocida

Característica	Método Ensayo	Criterio aceptación
Aspecto y estructura	Visual	Ninguna pieza con exfoliaciones/laminaciones ≤ 2 piezas fisuradas
Dimensiones, tolerancias dimensionales	UNE-EN 772-16	Tolerancia $\pm 0,40 \sqrt{(\text{dimensión nominal})}$ mm ó 3 mm (tomando el mayor de los dos valores) Recorrido: $\leq 0,6 \sqrt{(\text{dimensión nominal})}$ mm
Planeidad	UNE-EN 772-20	flecha en cualquier diagonal $\leq 4$ mm
Espesores de pared	UNE-EN 772-16	Pared exterior $\geq 5$ mm Pared interior $\geq 3$ mm
Porcentaje de huecos	UNE-EN 772-3	Pieza hueca estructural no estructural $\leq 70\%$
Volumen del mayor hueco (% del bruto)	UNE-EN 772-9	Pieza hueca no estructural $\leq 30,0\%$ Resto de piezas $\leq 12,5\%$
Espesor combinado de tabiquillos	UNE-EN 772-16	Pieza hueca estructural $\geq 20,0\%$ Pieza hueca no estructural $\geq$ valor declarado
Masa	Anexo D RP 34.14	$\geq$ valor declarado
Resistencia a compresión	UNE-EN 772-1	Muros sustentantes Categoría I $\geq 10$ N/mm <sup>2</sup> Muros sustentados y piezas $\geq$ valor declarado
Desconchados	UNE 67039	$\leq 1$ pieza desconchada y dimensión media de desconchados de las caras no perforadas $< 15$ mm

**Tabla 7.10 (continuación).** Ensayos normativa AENOR ladrillos huecos de arcilla cocida

Característica	Método Ensayo	Criterio aceptación
Densidad	UNE-EN 772-13	Densidad absoluta: Se comprueba a través de la tolerancia Densidad aparente: LD ≤ 1000 kg/m <sup>3</sup> HD > 1000 kg/m <sup>3</sup>
Reacción al fuego	UNE-EN 13501-1	Materia orgánica <1%: NO NECESARIO. Materia orgánica > 1%: Conformidad del resultado del ensayo con la categoría declarada por el fabricante

### 7.4.3 Resultados caracterización ladrillos

Los ladrillos fabricados en las instalaciones de Cerámica La Espina siguiendo el proceso de fabricación descrito en el apartado 7.4.1 fueron sometidos a los ensayos descritos en el apartado 7.4.2. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7.11.

**Tabla 7.11.** Resultados caracterización según normativa AENOR ladrillos huecos

Característica	Resultado	Cumple
Aspecto y estructura	Ninguna pieza presenta exfoliaciones/laminaciones/fisuras	Si
Dimensiones, tolerancias dimensionales	Ld-lm: 0.5 < Tl: 2 Wd-Wm: 0 < Tw: 3.0 Ad-Am: 0 < Th: 3.6 Lmax-Lmin: 5 < Rl: 9.4 Wmax-Wmi:n 1 < Rw: 2.5 Amax-Amin: 1.5 < Ra: 5.4	Si
Planeidad	Flecha Tabla: 0,1-0,2 mm Flecha Canto: 0,2-0,4 mm	Si
Espesores de pared	Pared exterior: 8,5 mm Pared interior: 7 mm	Si
Porcentaje de huecos	55%	Si

**Tabla 7.11 (continuación).** Resultados caracterización según normativa AENOR ladrillos huecos

Característica	Resultado	Cumple
Volumen del mayor hueco (% del bruto)	9%	Si
Espesor combinado de tabiquillos	20%	Si
Masa	2015 gramos	Si
Resistencia a compresión	7,7 N/mm <sup>2</sup>	Si
Desconchados	Ninguna pieza presenta desconchamientos	Si
Densidad	Densidad absoluta: 1940 kg/m <sup>3</sup> Densidad aparente: 880 kg/m <sup>3</sup>	Si
Reacción al fuego	No es necesario realizarlo pues la pieza procede del fuego	Si

Los resultados obtenidos cumplen con los requisitos establecidos por la normativa AENOR para ladrillos huecos no sustentantes.

#### 7.4.4 Ensayo lixiviación ladrillo cerámico

A pesar de que los ladrillos fabricados con escoria LD son no vistos y no entrarán en contacto con el agua de lluvia, se realizó sobre ellos un ensayo de lixiviación para asegurar que son medioambientalmente seguros.

El test de lixiviación se realizó siguiendo la norma UNE-EN 12457-1, (L/S)= 2 l/kg. Los resultados obtenidos en el análisis del agua empleada en el ensayo se muestran en la Tabla 7.12.

**Tabla 7.12.** Resultados lixiviación ladrillo cerámico

Elemento	mg/l	mg/kg	Valor límite (mg/kg)
Cromo	<0.05	<0,1	0.2
Hierro	<0.05	<0,1	N.A.
Manganeso	<0.05	<0,1	N.A.
Níquel	<0.05	<0,1	0,2
Plomo	<0.05	<0,1	0,2
Zinc	<0.05	<0,1	2

No se detecta la presencia de elementos contaminantes.

Los valores límite se aplican a los residuos admisibles en vertederos para residuos inertes y proceden de la “Decisión del consejo de 19 de diciembre de 2002” por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al artículo 16 y al anexo II de la Directiva 1999/31/CEE.

## 7.5 Conclusiones

Del estudio llevado a cabo se puede concluir que la escoria LD puede emplearse en la fabricación de ladrillos huecos no sustentantes como sustituto parcial del agente desgrasante (en el caso estudiado, pizarra). Además los ladrillos fabricados con escoria LD no generan lixiviados perjudiciales para el medio ambiente.

Sin embargo, debido a la aparición de eflorescencias, la escoria LD no es adecuada para su uso en ladrillos cara-vista. A pesar de que cumpla con los requisitos físicos y mecánicos, las eflorescencias suponen un problema estético importante, por lo que el uso de la escoria LD en este tipo de ladrillos no es adecuada.

Es importante tener en cuenta que la cantidad de escoria LD que se podrá añadir a la pasta cerámica va a depender de la plasticidad de las arcillas empleadas, por lo que es necesario realizar el estudio de plasticidad siempre que se vaya a emplear este subproducto en la fabricación de ladrillos cerámicos.

8.

*ESTABILIZACIÓN DE LA CAL  
LIBRE DE LA ESCORIA LD  
CON CENIZAS VOLANTES*



## **CAPÍTULO 8. ESTABILIZACIÓN DE LA CAL LIBRE PRESENTE EN LA ESCORIA LD CON CENIZAS VOLANTES**

### **8.1 Introducción**

La cal libre presente en la escoria LD al entrar en contacto con el agua da lugar a la formación de potlandita, compuesto de mayor volumen. Consecuencia de este incremento de volumen, se generan tensiones en el hormigón endurecido lo que da lugar a la aparición de grietas y a desconchamientos. En el caso de los ladrillos de arcilla cocida, la cal presente en la escoria LD da lugar a la aparición de caliches y eflorescencias en la superficie de las piezas, lo que hace inviable su uso para la fabricación de ladrillos caravista. Incluso su uso para ladrillos no vistos sería difícil dado que la aparición de estas manchas blancas haría que muchos fabricantes rechazaran su uso por motivos de imagen. Por tanto, para valorizar la escoria LD en estos sectores industriales, es necesario eliminar la cal libre presente en la escoria LD, transformándolo en un compuesto estable, con el fin de evitar los fenómenos anteriormente mencionados. Como ya se ha comentado anteriormente, se han estudiado diversos procesos para la estabilización de la cal libre, tanto en frío (maduración natural, el regadío y la carbonatación) como en caliente (granulación e inyección de sílice) pero ninguno de ellos ha sido totalmente eficaz. De todos estos procedimientos de estabilización, tan solo la estabilización en caliente por inyección de sílice funciona con eficacia en Thyssen Duisburg.

Diversos estudios llevados a cabo han determinado que el motivo principal por el que la inyección de sílice no proporciona buenos resultados en algunas acerías se debe a la menor temperatura de la escoria LD generada frente a la escoria LD de Thyssen Duisburg, lo que disminuye la capacidad de reacción entre la sílice y la cal libre, y a motivos de logística en la gestión de la escoria LD.

En este trabajo de investigación para estabilizar la cal libre presente en la escoria LD se ha empleado un material más reactivo, capaz de reaccionar con la cal de forma más rápida y a temperaturas más bajas que la sílice. El material seleccionado han sido las cenizas volantes de las centrales térmicas debido a su carácter amorfo, que les confiere una elevada reactividad, y a su bajo coste, al tratarse de un residuo.

Las principales ventajas que presentan las cenizas volantes frente a la arena de sílice son las siguientes:

- Precio: la arena empleada en el proceso de inyección de sílice tiene un coste de 16 €/t, mientras que el precio de las cenizas volantes es de 6-10 €/t.
- Las cenizas volantes son principalmente materiales amorfos, por lo que tienen una mayor reactividad que la arena, material cristalino.

El objetivo de este estudio es llevar a cabo la estabilización de la cal libre presente en la escoria LD por reacción a alta temperatura con las cenizas volantes. Para ello se ha realizado, en primer lugar, una caracterización detallada de las cenizas volantes seleccionadas y a continuación se han establecido los valores óptimos de los parámetros que influyen en el proceso de estabilización.

## 8.2 Cenizas volantes

### 8.2.1 Introducción

Las cenizas volantes son un residuo principalmente silicoaluminoso, de pequeño tamaño de partícula, que se caracterizan por ser un material puzolánico [HEA 89]. Una puzolana es un material, natural o artificial, que contiene fundamentalmente silicio o aluminio (el conjunto sílice más alúmina varía a menudo entre el 70% y el 80%) lo que les da un carácter ácido y, por tanto, una gran afinidad por la cal. Las cenizas volantes están compuestas de fase vítrea en su mayor parte, siendo la fase cristalina muy pequeña, lo que las convierte en un material altamente reactivo.

Por todas estas características, afinidad por la cal y alta reactividad, las cenizas volantes se consideran un material adecuado para llevar a cabo la estabilización de la cal libre contenida en la escoria LD.

### 8.2.2 Generación de las cenizas volantes

Durante el proceso de combustión del carbón pulverizado en las plantas termoeléctricas, en la zona de alta temperatura de la caldera ( $1500 \pm 200^{\circ}\text{C}$ ), el carbón y las materias volátiles se queman, mientras que las impurezas presentes como son las arcillas, los feldespatos, etc., se funden quedando como residuo.

La materia fundida es rápidamente transportada a zonas de baja temperatura solidificando en forma de partículas esféricas. Debido al enfriamiento rápido se produce su vitrificación. Parte de estas partículas se aglomeran formando las cenizas de fondo, pero en su mayor parte son arrastradas por los gases de combustión formando lo que se denominan cenizas volantes, las cuales son eliminadas de los gases mediante separadores electrostáticos.

### 8.2.3 Características de las cenizas volantes

Las cenizas volantes son un polvo fino constituido esencialmente por partículas esféricas vitrificadas clasificado como "material puzolánico". Se trata de materiales que poseen un valor cementante nulo o muy pequeño, sin embargo, finamente molidos y en presencia de humedad reaccionan a temperatura ambiente con el hidróxido cálcico (activador), dando lugar a la formación de compuestos estables y poco solubles en agua. Los compuestos desarrollados poseen características cementantes, es decir, son capaces de desarrollar resistencia mecánica por endurecimiento hidráulico [NAG 89].

Bajo el nombre de puzolanas se incluyen productos que son bastante diferentes en cuanto a su origen, estructura, composición química y mineralógica, y que tienen en común lo que se denomina "actividad puzolánica", definida anteriormente. En nuestro caso, el material puzolánico que se va a utilizar para estabilizar la cal libre presente en la escoria LD son las cenizas volantes, un subproducto industrial.

Las cenizas volantes poseen diferentes propiedades y características (composición química y mineralógica, distribución granulométrica, etc.) en función de:

- El tipo de carbón que se quema.
- El tipo y geometría de la caldera donde tiene lugar la combustión.
- La configuración de fuegos y marcha de la combustión.

Basándose en la composición química, que fundamentalmente depende de la naturaleza del carbón utilizado, las cenizas volantes pueden dividirse en dos tipos principales, cuya diferencia fundamental está en el contenido en calcio.

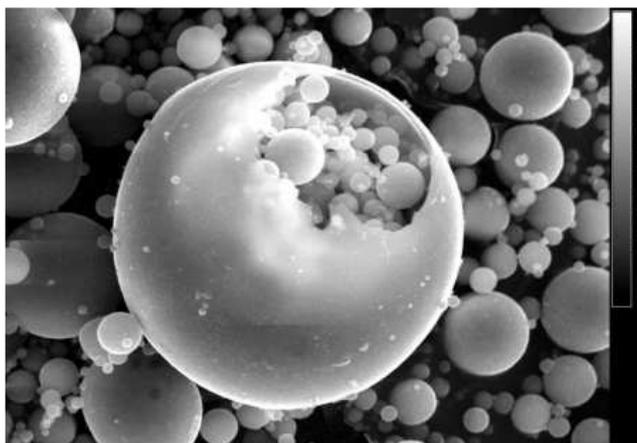
1. La primera categoría contiene menos de un 10% de CaO y, generalmente, proviene de la combustión de antracita y carbones bituminosos. Este tipo de cenizas recibe el nombre de “silicoaluminosas”.
2. La segunda categoría, contiene de media entre un 15% y un 35% de CaO (pudiendo en algunos casos llegar a valores superiores al 40%) y, generalmente, proviene de la combustión de lignito y carbones sub-bituminosos. Este tipo de cenizas recibe el nombre de “silicocálcicas”.

Otra diferencia, que suele existir, entre los dos tipos de cenizas volantes anteriormente mencionadas, es su contenido en inquemados. Los inquemados son, como su propio nombre indica, partículas de carbón sin quemar o parcialmente quemadas que han sido eliminadas por el conducto de los gases.

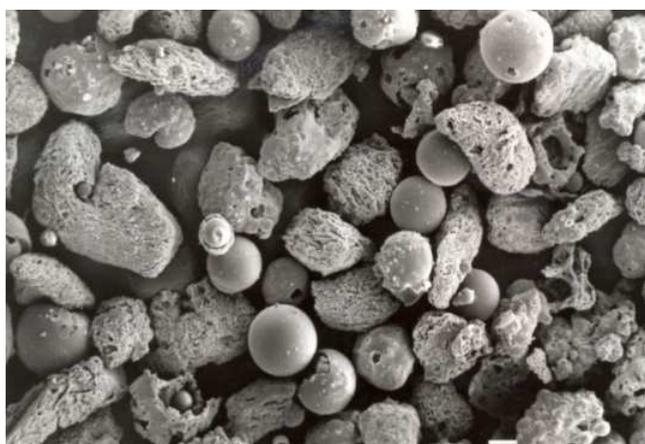
- Las cenizas con alto contenido en calcio contienen una cantidad de inquemados muy baja, menor del 2%.
- Las cenizas de de bajo contenido en calcio tienen un contenido en inquemados entre el 2% y el 10%.

Este carbón inquemado se encuentra principalmente presente en forma celular o de partículas de encaje (lacy), con un tamaño superior a las 45  $\mu\text{m}$  y tiene una gran área superficial dada su elevada porosidad. Puede encontrarse, también, en el interior de las partículas esféricas.

En la Figura 8.1 se presenta una micrografía típica de cenizas volantes de bajo calcio realizada por microscopía electrónica de barrido (SEM). Se observa como consisten en pequeñas partículas esféricas vítreas cuya dimensión oscila desde 0.5  $\mu\text{m}$  hasta 200  $\mu\text{m}$ . En la Figura 8.2 se aprecia la presencia de inquemados con una estructura muy porosa.



**Figura 8.1.** Micrografía partículas silicoaluminosas de ceniza volante



**Figura 8.2.** Micrografía inquemados de ceniza volante

### 8.3 Caracterización de las cenizas volantes

Para llevar a cabo la caracterización de las cenizas volantes se han utilizado diferentes técnicas instrumentales que han permitido establecer su composición química y mineralógica así como caracterizar su microestructura y morfología. Los análisis realizados y las técnicas empleadas para ello han sido:

1. Composición química por fluorescencia de rayos X (FRX).
2. Mineralogía por difracción de rayos X (DRX).
3. Morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las cenizas volantes utilizadas han sido suministradas por las centrales térmicas de Aboño y de Soto de Ribera, ambas propiedad de HC Energía. Se han referenciado del modo siguiente:

- Cenizas volantes de Aboño = CV/A
- Cenizas volantes de Soto Ribera = CV/SR

### 8.3.1 Composición química de las cenizas volantes.

El análisis de la composición química de las cenizas volantes permite determinar si se trata de cenizas silicoaluminosas o silicocálcicas. Como ya se ha comentado anteriormente, el análisis químico se ha realizado mediante la técnica analítica de espectrometría de fluorescencia de rayos X. En la Tabla 8.1 se muestran los resultados obtenidos para ambas cenizas volantes.

**Tabla 8.1.** Análisis químico cenizas volantes expresada en % en masa

Cenizas Volantes	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ppc
CV/A	55,82	21,99	10,57	4,35	1,43	0,43	2,19	1,03	0,06	0,48	1,03
CV/SR	48,37	23,49	6,34	5,01	1,66	0,54	2,91	0,99	0,06	0,46	9,94

De los resultados obtenidos en el análisis químico se destaca:

- Ambas cenizas volantes son de tipo silicoaluminosas. El contenido de SiO<sub>2</sub> está en torno al 50% y la suma SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es superior al 70%. Esto les da un carácter marcadamente ácido por lo que, a priori, tendrán una gran afinidad por la cal libre, que es una de las características exigidas al material para la estabilización de la escoria LD.
- El contenido de CaO es claramente inferior al 10% situándose en el entorno del 5%.
- Hay una marcada diferencia en el valor de la pérdida por calcinación, siendo 1,03% para las cenizas volantes de la central térmica de Aboño y 9,94 para las cenizas volantes de la central térmica de Soto Ribera. Esto se traduce en la presencia de inquemados, la cual es mayor en las cenizas volantes de Soto de Ribera.

### 8.3.2 Análisis mineralógico de las cenizas volantes

Las cenizas volantes debido a que sufren una velocidad de enfriamiento elevada, poseen una gran proporción de fase vítrea, pudiendo llegar a representar más de los 2/3 de la masa. La fracción cristalina, por tanto, es muy pequeña.

Las fases cristalinas presentes en las cenizas volantes se determinaron por difracción de rayos X. En las Figuras 8.3 y 8.4 se muestran los difractogramas obtenidos para las cenizas volantes de Aboño y Soto de Ribera respectivamente. Las fases cristalinas presentes en ambos casos son:

- Cuarzo:  $\text{SiO}_2$
- Mullita:  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

Además de las fases cristalinas presentes, los difractogramas obtenidos ponen de manifiesto que:

- Existe un elevado contenido de fase vítrea como pone de manifiesto el elevado fondo presente en los difractogramas y la existencia de una banda difusa para valores de  $2\theta$  entre  $20^\circ$  y  $30^\circ$ .
- La composición de la fase vítrea de ambas cenizas volantes es similar ya que la banda difusa debida a ella se encuentra situada en posiciones similares ( $2\theta$  comprendido entre  $20$  y  $30^\circ$ ).

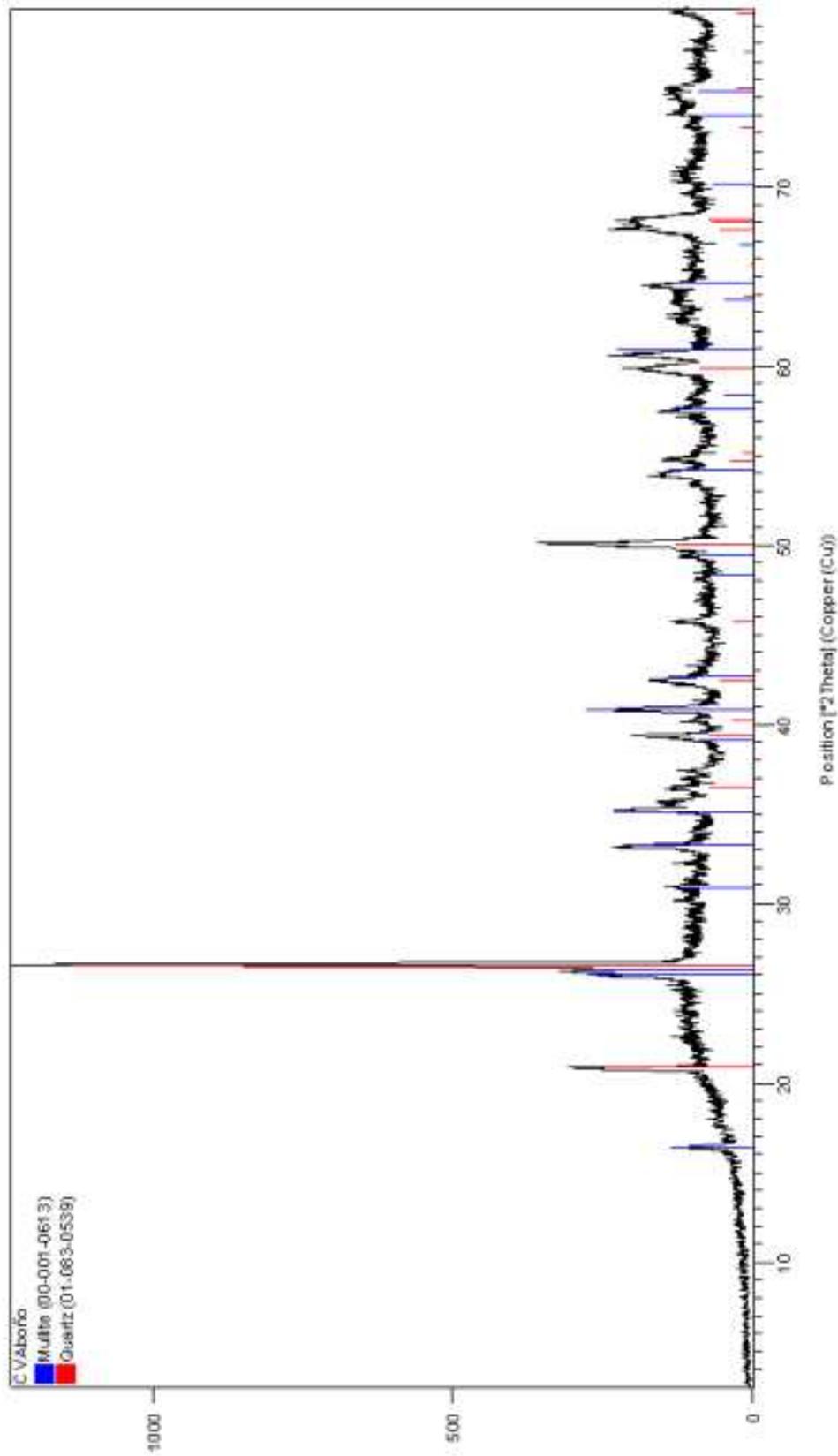


Figura 8.3. Difractograma Cenizas Volantes Aboño

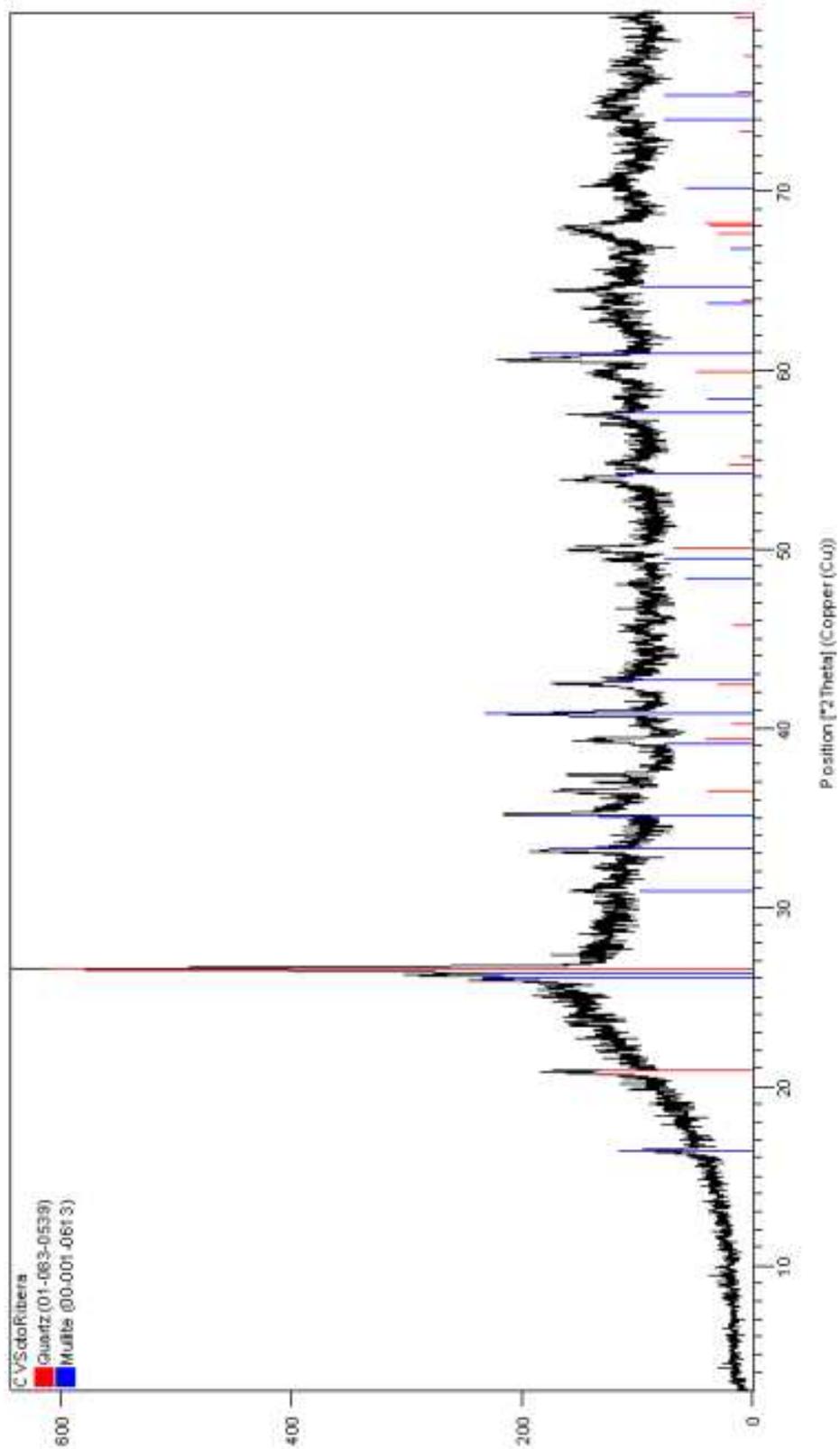


Figura 8.4. Difractograma Cenizas Volantes Soto Ribera

### 8.3.3 Morfología de las cenizas volantes.

Se observó la morfología de las cenizas volantes la mediante la técnica microscopía electrónica de barrido (SEM), y se completó mediante microanálisis de energía dispersiva de rayos X realizado sobre algunas de las partículas de la imagen de las muestras.

#### 8.3.3.1 Fundamento de la técnica

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 keV), sobre la muestra.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales:

- Los electrones secundarios de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente.
- Electrones retrodispersados: son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados.

Los electrones secundarios se generan una imagen de apariencia tridimensional como se muestra en la Figura 8.5.

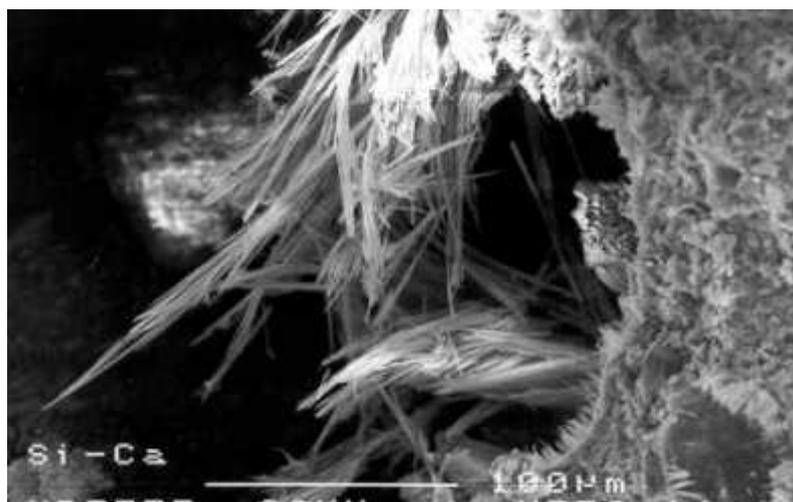
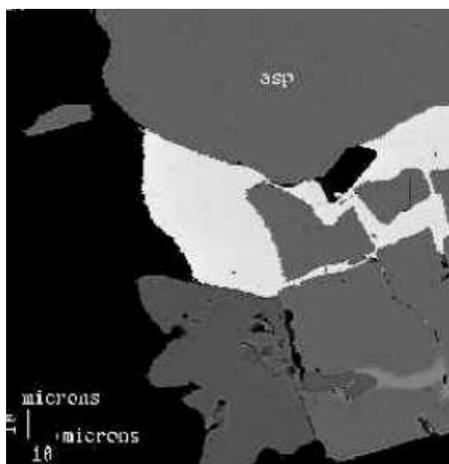


Figura 8.5. Imagen producida por los electrones secundarios

Los electrones retrodispersados generan una imagen que revela diferencias en la composición química de la muestra, Figura 8.6.



**Figura 8.6.** Imagen proporcionada por los electrones retrodispersados

La microsonda electrónica permite llevar a cabo un microanálisis químico semicuantitativo, ya que los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya longitud de onda ( $\lambda$ ) es característica de los elementos presentes en la muestra, y cuya intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento a esa longitud de onda.

#### 8.3.3.2 Resultados obtenidos

Las partículas presentes en las cenizas volantes tienen, mayoritariamente, una morfología esférica y son menores de 50/60  $\mu\text{m}$ . Por otra parte, existen partículas cuyo tamaño está en el entorno de las 150  $\mu\text{m}$ .

##### A) Cenizas volantes de la central térmica de Soto Ribera.

Las cenizas volantes de Soto Ribera, tal y como se observa en la Figura 8.7, están formada por partículas de morfología esférica y de tamaño variable, pero mayoritariamente menores de 50  $\mu\text{m}$ . Existen partículas de tamaño superior, entre 100 y 200  $\mu\text{m}$ .

Sobre las partículas de mayor tamaño (1, 2, 3 y 4) se ha realizado el microanálisis. Los resultados de los microanálisis pueden verse en la Figura 8.8 así como en la Tabla 8.2. En la Figura 8.9 se muestra en detalle la superficie del inquemado.

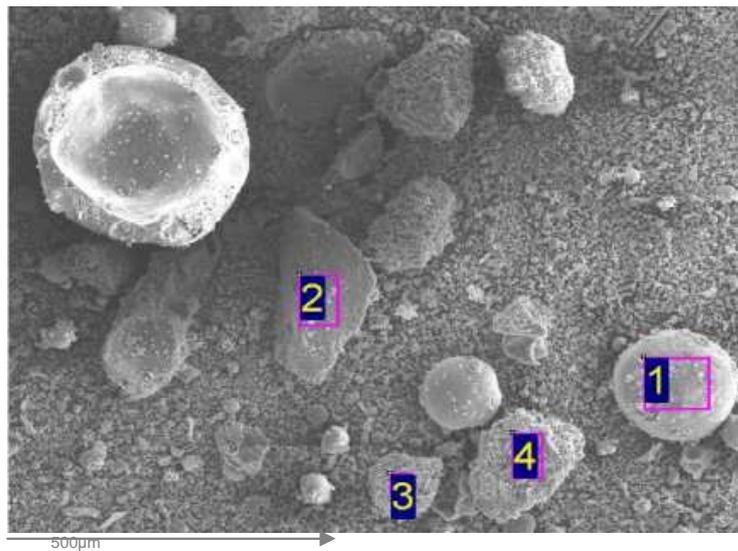


Figura 8.7. Imagen SEM CV/SR

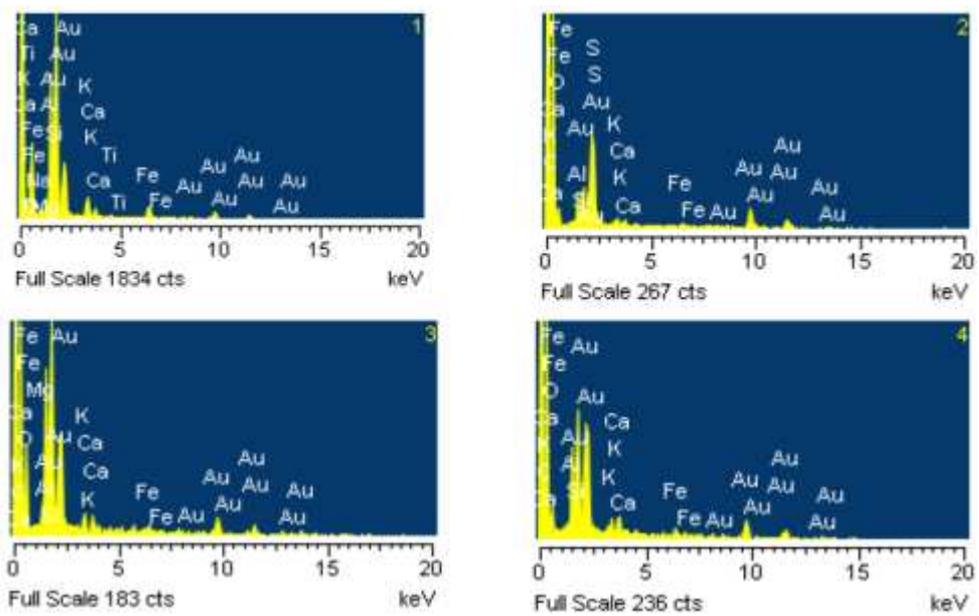
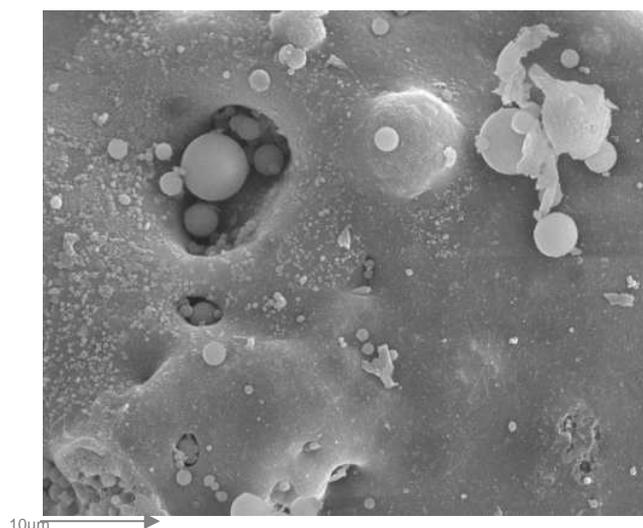


Figura 8.8. Microanálisis partículas CV/SR

Tabla 8.2. Resultados microanálisis partículas CV/SR

Partícula	%C	%O	%Na	%Mg	%Al	%Si	%S	%K	%Ca	%Ti	%Fe
1		40,36	0,51	0,95	16,66	29,06		3,78	1,57	0,65	6,45
2	75,54	16,97			2,01	2,58	0,67	0,72	0,68		0,83
3	56,54	26,87		0,60	5,27	8,03		0,87	0,76		0,96
4	69,19	16,28			4,16	6,31		1,30	1,44		1,31



**Figura 8.9.** Imagen detallada de la superficie del inquemado de CV/SR

Las imágenes obtenidas y los microanálisis realizados sobre las cenizas volantes de Soto de Ribera muestran que:

- La partícula 1 presenta una morfología esférica y su contenido en carbono es nulo. Presenta un alto contenido en silicio y aluminio, que se corresponde con una ceniza volante silicoaluminosa.
- Las partículas 2, 3 y 4 poseen un elevado contenido en carbono y su morfología no es esférica, presentado mucha porosidad. Por su composición y aspecto se corresponden con inquemados.
- En la superficie del inquemado existen pequeñas partículas esféricas de cenizas volantes (de 1 a 5 µm) encajadas en los huecos porosos.

#### **B) Cenizas volantes de la central térmica de Aboño**

Las cenizas volantes de Aboño, tal como se observa en la Figura 8.10, están formada por partículas de morfología esférica y de tamaño variable, pero mayoritariamente menores de 50 µm. Igual que en el caso de las cenizas volantes de Soto de Ribera, existen partículas de tamaño superior, entre 100 y 200 µm. Sobre estas últimas partículas (1, 2 y 3) se ha realizado el microanálisis. Los espectros del microanálisis se muestran en la Figura 8.11 y en la Tabla 8.3. En la Figura 8.12 se muestra con detalle la superficie de un inquemado.

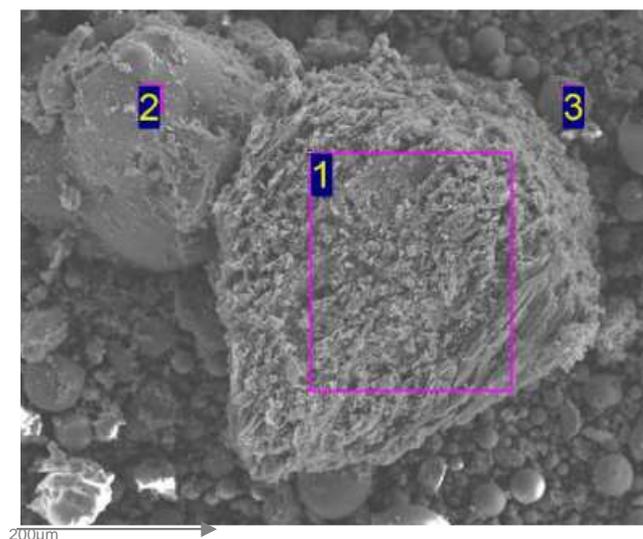


Figura 8.10. Imagen SEM CV/A

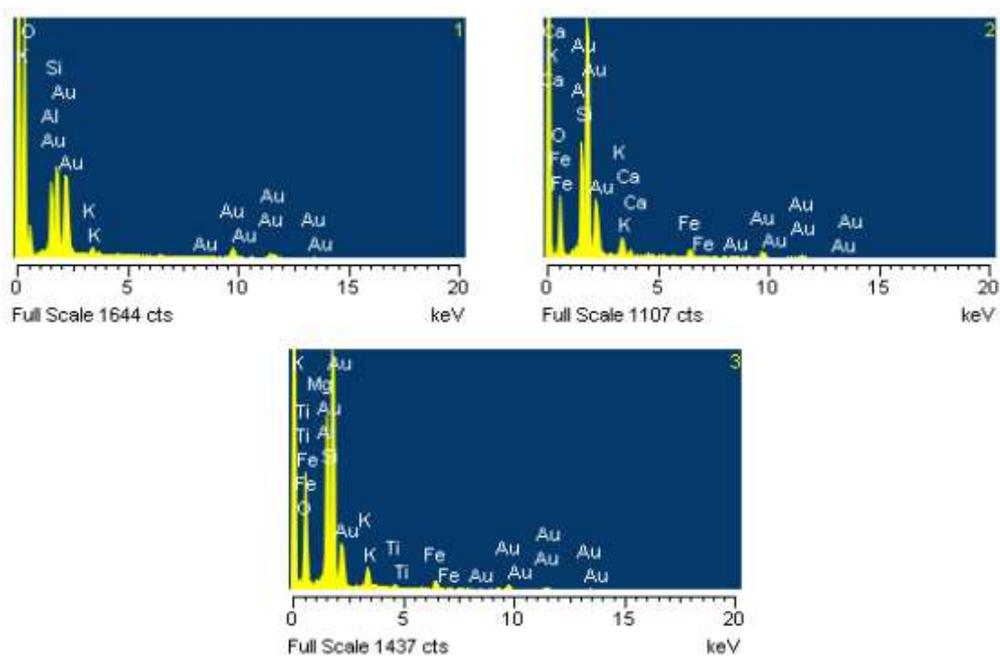
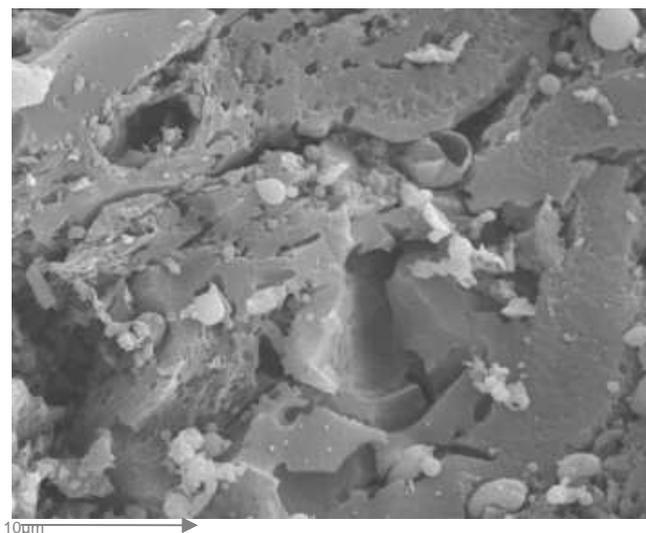


Figura 8.11. Microanálisis partículas CV/A

Tabla 8.3. Resultados microanálisis partículas CV/A

Partícula	%C	%O	%Mg	%Al	%Si	%S	%K	%Ca	%Ti	%Fe
1	73,08	19,62		1,77	2,52	0,71	0,67	0,72		0,91
2		38,89		14,00	36,57		4,29	1,60		4,66
3		47,20	0,81	16,22	28,19		3,26		0,83	3,51



**Figura 8.12.** Imagen detallada del quemado de CV/A

Las imágenes obtenidas y los microanálisis realizados sobre las cenizas volantes de Aboño muestran que:

- La partícula 1 presenta un elevado contenido en carbono y una morfología no esférica y muy porosa. Se trata de un quemados.
- Las partículas 2 y 3 presentan un alto contenido en silicio y aluminio así como una morfología esférica, lo que se corresponde con una ceniza volante silicoaluminosa.
- Se observa la presencia de partículas esféricas en los poros de los quemados.

#### 8.3.4 Conclusiones

Las cenizas volantes analizadas son de tipo silicoaluminoso, siendo la mayor diferencia entre ambas el contenido en quemados, muy superior en las de Soto de Ribera. Los resultados obtenidos en su caracterización las convierte en un material adecuado para la estabilización de la cal libre presente en la escoria LD debido principalmente a:

- Su alto contenido en sílice y en alúmina hacen que tengan una alta afinidad por la cal libre, combinándose y formando compuestos estables.
- Su estructura amorfa les confiere un carácter altamente reactivo.
- El pequeño tamaño de las partículas silicoaluminosas les confiere, también, una elevada reactividad debido a su gran superficie activa.

## 8.4 Parámetros del proceso de estabilización

Se han determinado, en el laboratorio, los valores mínimos/óptimos de los parámetros que tendrán influencia, a escala industrial, en la estabilización de la cal libre por reacción a alta temperatura con las cenizas volantes. Los parámetros objeto de estudio han sido:

- Cantidad de cenizas volantes.
- Temperatura de reacción.
- Tiempo de reacción.
- Velocidad de enfriamiento.

La cal a estabilizar es, además de la que aparece como libre en el análisis químico de la escoria sólida, la que procede de la portlandita y de la calcita. Como ya se ha comentado, estos compuestos se generan durante el enfriamiento, procesado y almacenamiento de la escoria LD al reaccionar la cal libre con el agua y/o el CO<sub>2</sub> del ambiente. Por tanto, su generación es variable e incontrolable, dependiendo de las condiciones del proceso y del ambiente, pudiendo desarrollarse en mayor o menor grado.

En la Tabla 8.4 se muestra la cantidad de cal libre presente en las escorias LD, la procedente de la calcita y de la portlandita, así como la cal total que se considera necesario estabilizar.

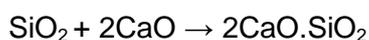
**Tabla 8.4.** % Cal libre a estabilizar

Escoria LD	B	A (0-10) mm	A (10-19) mm	A (19-50) mm
% CaO libre	0,92	1,25	4,65	4,72
% CaO de la Portlandita	8,59	8,77	2,80	1,74
% CaO de la calcita	1,45	0,89	0,52	0,93
<b>%CaO total a estabilizar</b>	<b>10,96</b>	<b>10,91</b>	<b>7,97</b>	<b>7,39</b>

Para este estudio se ha empleado la escoria LD 10/19 de la acería A y las cenizas volantes de Soto de Ribera. El objetivo es ajustar los parámetros del proceso de estabilización, con el fin de obtener un material estable que pueda ser empleado como materia prima en la formulación de hormigones y de ladrillos cerámicos, evitando la generación de grietas y la aparición de eflorescencias y caliches respectivamente.

#### 8.4.1 Cantidad mínima de cenizas volantes: cálculo teórico

Para el cálculo de la cantidad de cenizas volantes necesarias para estabilizar la cal libre de la escoria LD se ha partido de la hipótesis de que la cal libre de la escoria LD se combinará con la sílice de las cenizas volantes dando lugar a la formación de silicato dicálcico:



Esta hipótesis se establece considerando el contenido en sílice y alúmina de la CV/SR así como la fase cristalina mullita encontrada por difracción de rayos x. A partir de la concentración de cada óxido en las CV/SR se determina cual es el componente limitante para la formación de la mullita, es decir, aquél que marcará la cantidad de mullita que se puede formar. De este modo, se establece el óxido que queda libre para reaccionar con la cal libre de la escoria LD.

Para este cálculo consideramos 100 gramos de CV/SR y siendo su contenido en alúmina de 23,49 gramos:

$$23,49 \text{ g Al}_2\text{O}_3 \frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{102 \text{ g Al}_2\text{O}_3} \frac{2 \text{ mol SiO}_2}{3 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} \frac{60 \text{ g SiO}_2}{1 \text{ mol SiO}_2} = 9,2 \text{ g SiO}_2$$

Se obtiene que el componente que limita la cantidad de mullita existente en la CV/SR es la alúmina, ya que los 23,49 gramos de alúmina presentes requieren 9,2 gramos de sílice para reaccionar y formar mullita. El contenido en sílice en las CV/SR es de 48, 37 gramos, por lo que quedarían 39,17 gramos libres.

Por ello, para el cálculo de la cantidad mínima de cenizas volantes necesarias para estabilizar la cal de la escoria LD, se ha partido de la sílice libre presente en las cenizas volantes y de la cantidad de cal a estabilizar de la escoria LD antes de solidificar, Tablas 8.5 y 8.6.

**Tabla 8.5.** SiO<sub>2</sub> libre en CV/SR

Cenizas volantes	%SiO <sub>2</sub>
CVSR	39,17

**Tabla 8.6.** Cal a estabilizar

Escoria LD	% CaO
A 10/19	7,97

Los cálculos realizados para establecer el porcentaje de cenizas volantes necesarias para la estabilización de la cal de la escoria LD han sido los siguientes:

$$7,97 \text{ g CaO} \frac{1 \text{ mol CaO}}{56 \text{ g CaO}} \frac{1 \text{ mol SiO}_2}{2 \text{ mol CaO}} \frac{60 \text{ g SiO}_2}{1 \text{ mol SiO}_2} = 4,2 \text{ g SiO}_2$$

En 100 g de cenizas volantes hay 48,47 g de SiO<sub>2</sub>, por tanto:

$$\frac{39,17 \text{ g SiO}_2}{100 \text{ g cenizas}} = \frac{4,2 \text{ g SiO}_2}{x \text{ g cenizas}}, \quad x = 10,7 \text{ g cenizas}$$

Para 100 g de escoria LD se necesitarían 10,7 g de cenizas volantes, con lo que en 100 gramos de mezcla la cantidad de CV/SR es de:

$$\% \text{ cenizas volantes} = 100 \frac{10,7}{100 + 10,7} = 9,6\%$$

#### 8.4.1.1 Conclusiones

La cantidad mínima de cenizas volantes necesarias en la mezcla para estabilizar la cal libre de la escoria LD por generación de silicato cálcico es de, aproximadamente, un 10%.

#### 8.4.2 Temperatura mínima

La reacción de estabilización entre la cal libre de la escoria LD y los óxidos ácidos de las cenizas volantes tendrá lugar cuando ambos materiales se encuentren en estado fundido. Se ha determinado, en primer lugar, la temperatura mínima a la que la mezcla escoria LD+CV/SR funde.

Se prepararon mezclas con un 90% de escoria LD y un 10% de cenizas volantes, las cuales se trataron térmicamente a diferentes temperaturas: 1250°C, 1300°C, 1350°C y 1400°C durante 60 minutos.

Tras los tratamientos térmicos, se comparó el aspecto que presentaban las mezclas con el de una muestra de escoria LD tratada a la misma temperatura, con el objetivo de establecer la influencia que las cenizas volantes tienen sobre la temperatura de fusión. El aspecto final de las muestras tras los diferentes tratamientos se muestra en las fotografías de las Figuras 8.13 y 8.14.

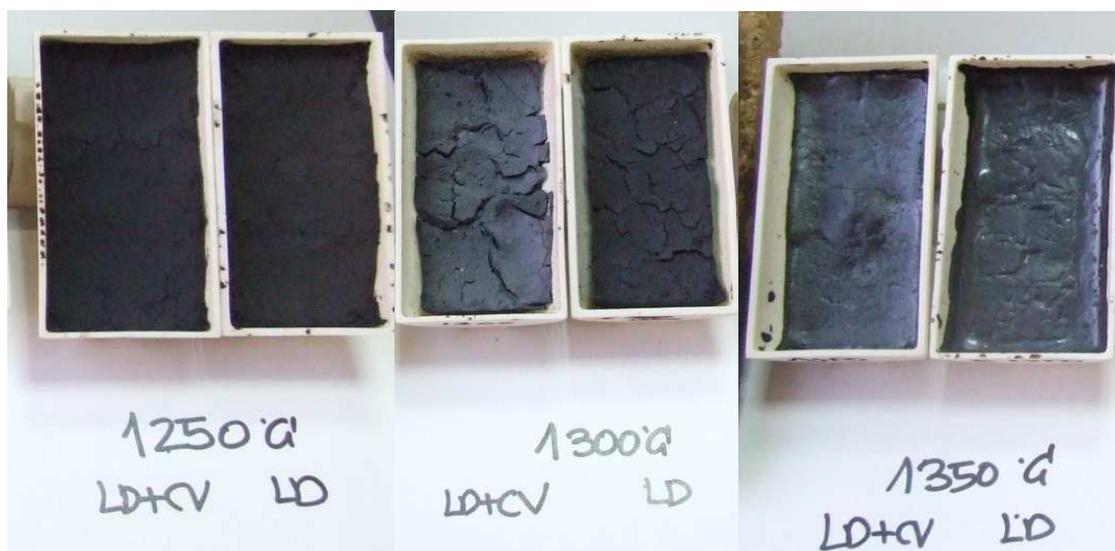


Figura 8.13. Pruebas de fusión escoria LD+CV a 1250°C - 1300°C - 1350°C



Figura 8.14. Pruebas de fusión escoria LD+CV a 1350°C - 1400°C

#### 8.4.2.1 Conclusiones

A partir de las imágenes anteriores se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. En el tratamiento térmico a 1250°C no se presentan síntomas de fusión ni en la escoria LD ni en su mezcla con un 10% de cenizas volantes.
2. En el tratamiento térmico a 1300°C se observa que la escoria LD no presenta síntomas de fusión, pero éstos si se pueden apreciar en la mezcla con cenizas volantes.
3. A la temperatura de operación de 1350°C y 1400°C se observa como, tanto la escoria LD como las mezclas de escoria LD con cenizas volantes han fundido.

Por tanto, se pueden establecer los 1300°C como la temperatura mínima necesaria para llevar a cabo la estabilización de la cal libre de la escoria LD con cenizas volantes dado que, a esta temperatura, la mezcla de ambos materiales se encuentra en estado fundido, lo que favorecerá la cinética de la reacción.

### 8.4.3 Porcentaje de cenizas volantes

Una vez se ha fijado la temperatura mínima de operación (1300°C) para el proceso de estabilización de la cal de la escoria LD con cenizas volantes, se estudió la influencia del porcentaje de cenizas volantes añadidas, determinando los compuestos generados y su evolución en función del porcentaje de cenizas volantes en la mezcla.

Las mezclas estudiadas contenían un 8%, 10%, 20%, 30% y 40% de cenizas volantes. Se estudió la adición de un 8% ya que esta sería la cantidad necesaria de cenizas en caso de que la sílice presente en las CV/SR no reaccionase con la alúmina y reaccione con la cal libre de la escoria:

$$\frac{48,47 \text{ g SiO}_2}{100 \text{ g cenizas}} = \frac{4,2 \text{ g SiO}_2}{x \text{ g cenizas}}, x = 8,7 \text{ g cenizas}$$

Para 100 g de escoria LD se necesitarían 8,7 g de cenizas volantes, con lo en 100 gramos de mezcla la cantidad de CV/SR es de:

$$\% \text{ cenizas volantes} = 100 \cdot \frac{8,8}{100 + 8,8} = 8\%$$

Para comprobar el grado de estabilización de la escoria LD, o lo que es lo mismo, verificar la no presencia de cal libre, se ha empleado la norma UNE-EN 1744-1. Debido a que las mezclas se enfrían sin agua y se analizan inmediatamente después del tratamiento térmico, evitando de este modo su hidratación y/o carbonatación ambiental, la formación de portlandita y calcita será nula. Por ello, la cal medida con esta técnica será, en su totalidad, cal libre que no ha reaccionado con las cenizas volantes.

Para determinar los compuestos generados se ha utilizado la técnica instrumental de difracción de rayos X.

Se preparan las mezclas a ensayar, mezclando las cantidades correspondientes de escoria LD y de cenizas volantes, se homogeneizan mecánicamente y se trataron térmicamente a 1300°C durante 60 minutos.

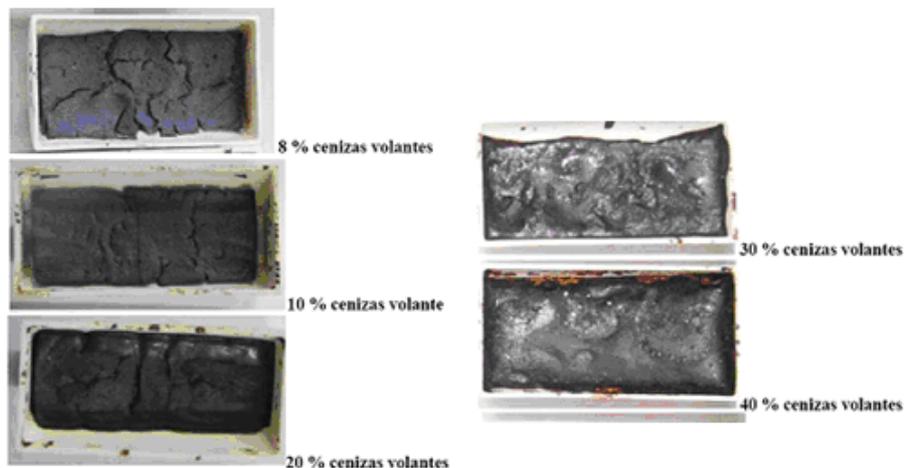
En la Figura 8.15 se representa el ciclo del tratamiento térmico al que se someten las mezclas de escoria LD y cenizas volantes. Se puede ver la curva de consigna (Curva de color rojo) y la medida real (Curva de color azul). En la consigna de enfriamiento se ha

puesto una velocidad muy elevada, con el objeto de que el horno enfríe de forma natural sin que en ningún momento la velocidad real de enfriamiento sea superior a la de consigna, y se tenga que suministra energía durante el mismo.



**Figura 8.15.** Ciclo del tratamiento térmico de las mezclas

El aspecto de las mezclas después del tratamiento térmico se muestra en las fotografías de la Figura 8.16. Los resultados obtenidos muestran como al aumentar la proporción de cenizas volantes la mezcla tiene una fusibilidad mayor.



**Figura 8.16.** Mezclas Escoria LD+CV/SR tras tratamiento térmico a 1300°C-60min.

### 8.4.3.1 Caracterización de los productos obtenidos

#### A) Cal libre

Se determinó el contenido en cal libre de las mezclas tras el tratamiento térmico a 1300°C-60 min. según la norma UNE-EN 1744-1. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8.7.

**Tabla 8.7.** Cal libre en las mezclas tratadas 1300°C-60min.

Muestra	%CaO
92% Escoria LD / 8% Cenizas Volantes	0,46
90% Escoria LD / 10% Cenizas Volantes	0,45
80% Escoria LD / 20% Cenizas Volantes	0,37
70% Escoria LD / 30% Cenizas Volantes	0,81
60% Escoria LD / 40% Cenizas Volantes	0,60

Los resultados obtenidos muestran que con un tratamiento térmico a 1300°C durante 60 minutos, el contenido en la cal libre en las mezclas de escoria LD+CV/SR está por debajo del 1%; límite establecido en Europa para el uso de la escoria LD en obra civil.

#### B) Composición mineralógica

Se han determinado por difracción de rayos X los compuestos generados tras el tratamiento térmico de las mezclas, con el objetivo de confirmar que la cal libre ha reaccionado con las cenizas volantes, y no que su desaparición se debe a una recombinación de los óxidos de la escoria LD. Para ello, se ha sometido al mismo tratamiento térmico a una muestra de escoria LD, y se han determinado los compuestos formados.

En las Figuras 8.17 a 8.22 se muestran los difractogramas obtenidos y en la Tabla 8.8 los compuestos presentes.

**Tabla 8.8.** Resultados DRX mezclas tratadas térmicamente

	100%ELD 0% CV	92%ELD 8% CV	90%ELD 10% CV	80%ELD 20% CV	70%ELD 30% CV	60%ELD 40% CV
Larnita $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	X	X	X	X	X	
Esrebrodolskita $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	X	X	X			
Wustita FeO						
Magnesio ferrita $\text{MgFe}_2\text{O}_4$		X	X	X	X	X
Silicato doble de Calcio y Magnesio $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$	X					
Magnetita $\text{Fe}_3\text{O}_4$	X					
<b>Gehlenita</b> <b><math>\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7</math></b>		X	X	X	X	X

Se observa como, en la escoria LD tratada térmicamente ha tenido lugar una recombinación de los óxidos y ya no se observa la presencia de cal libre, portlandita ni calcita. En el caso de las mezclas de escoria LD y CV/SR se ha formado la gehlenita. La gehlenita es un silicato aluminato cálcico estable, lo que pone de manifiesto que la cal libre reacciona tanto con la sílice como con la alúmina de las CV/SR.

Los resultados obtenidos tras el tratamiento térmico de las mezclas de escoria LD+CV/SR muestran como:

- Desaparecen la cal libre ( $\text{CaO}$ ), la portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) en todos los casos.
- Se mantiene el silicato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ).
- Aparece un nuevo compuesto, la gehlenita [ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ], el cual procede de la reacción entre la cal libre de la escoria LD y los óxidos de aluminio y silicio de las cenizas volantes.
- A pesar de que no se ha cuantificado, se puede observar en los difractogramas como a mayor cantidad de cenizas volantes, más cantidad de gehlenita se genera así como un incremento de la fase vítrea (fondo difractograma).

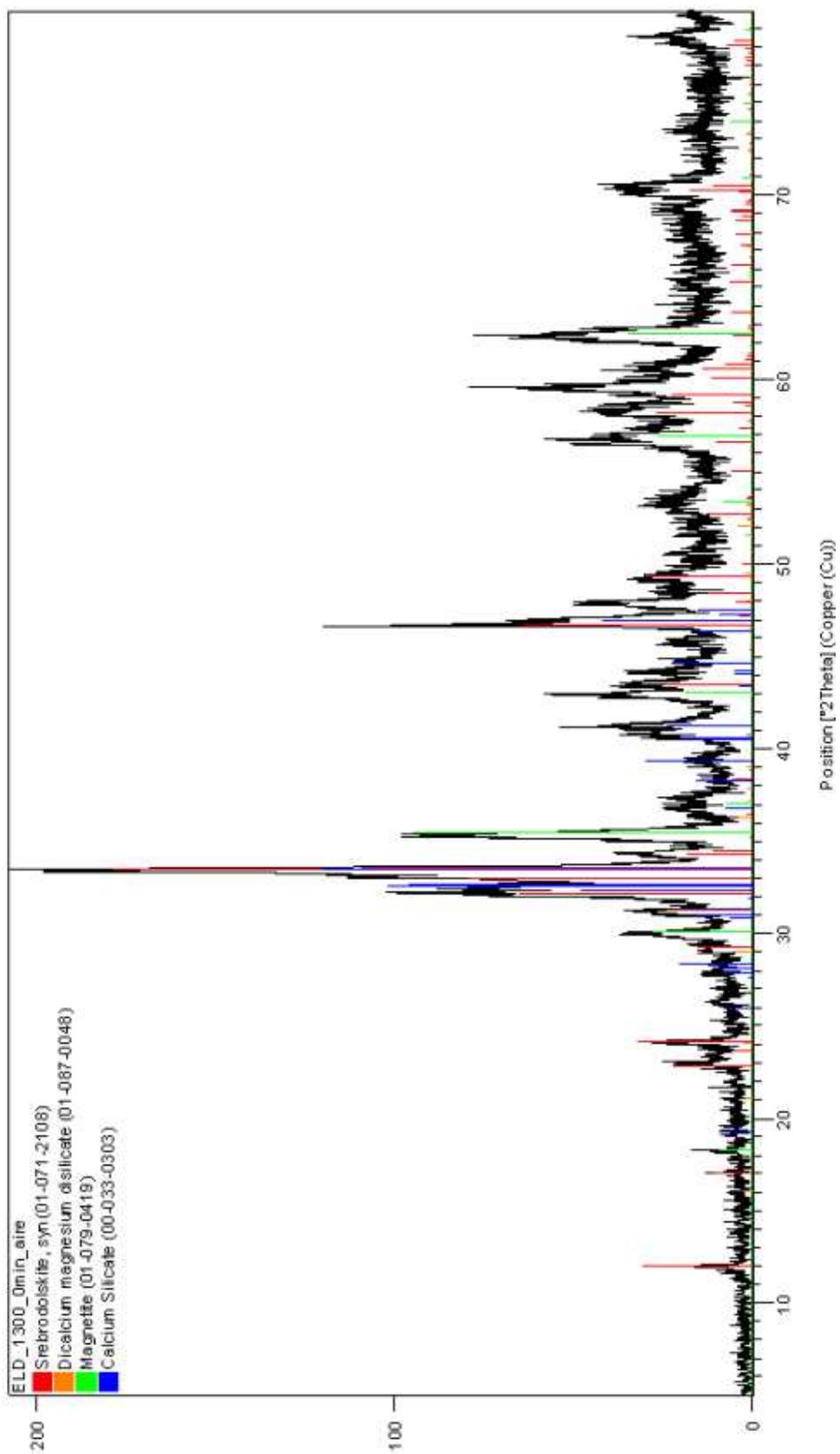


Figura 8.17. Difractograma escoria LD 1300°C-60min.

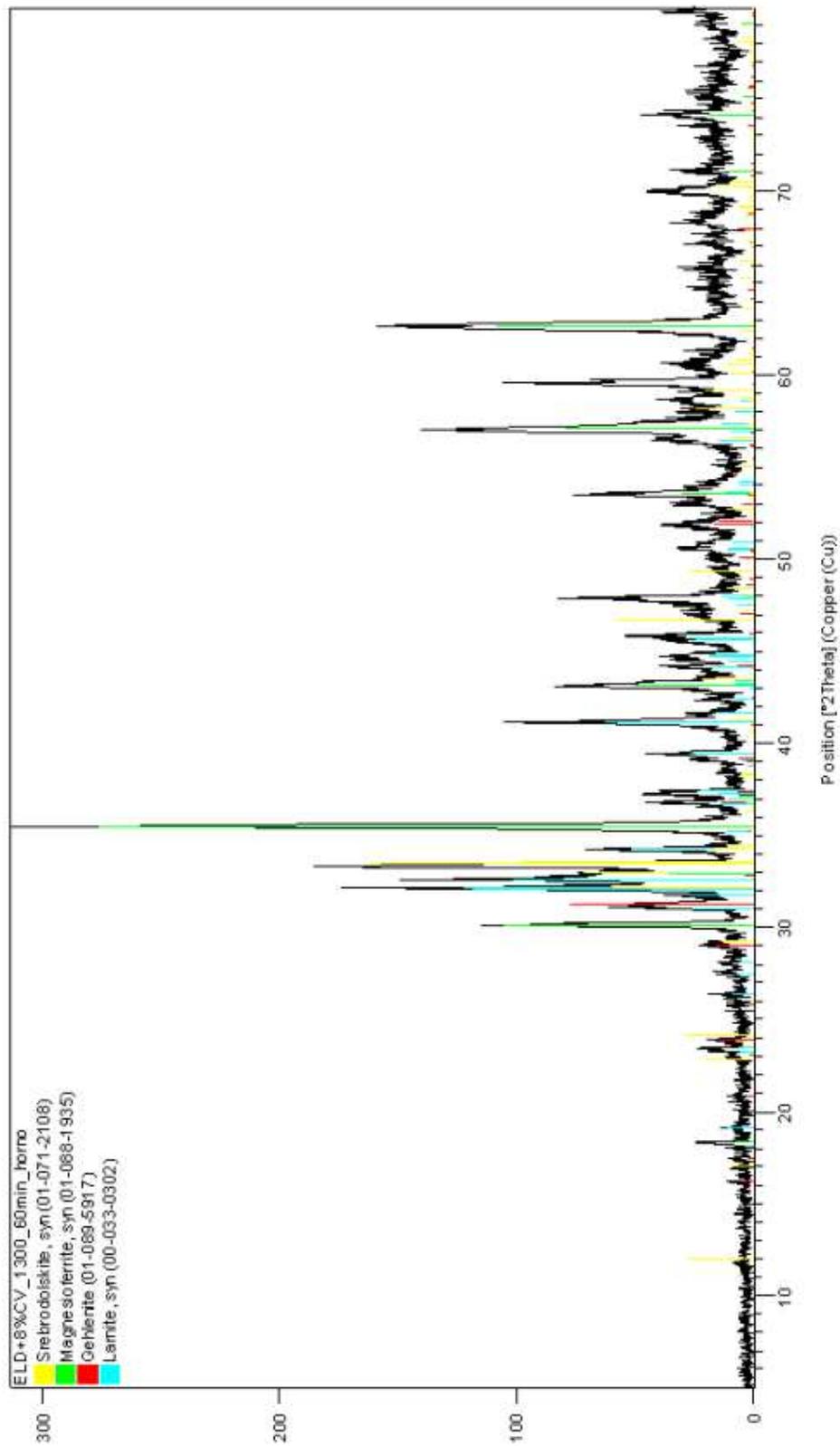


Figura 8.18. Difractograma 92% escoria LD + 8% CV/SR 1300°C-60min

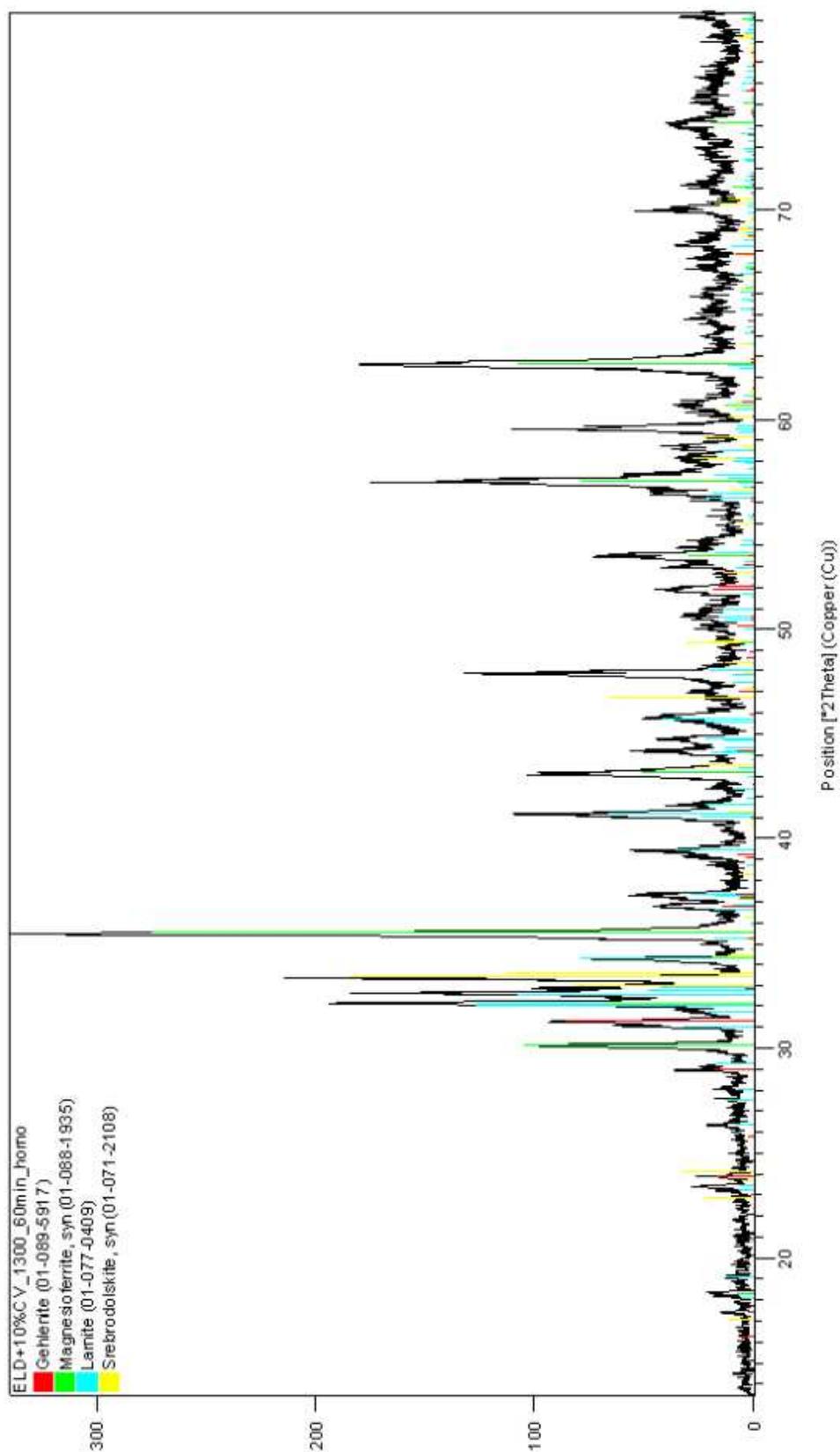


Figura 8.19. Difractograma 90% escoria LD + 10% CV/SR 1300°C-60min

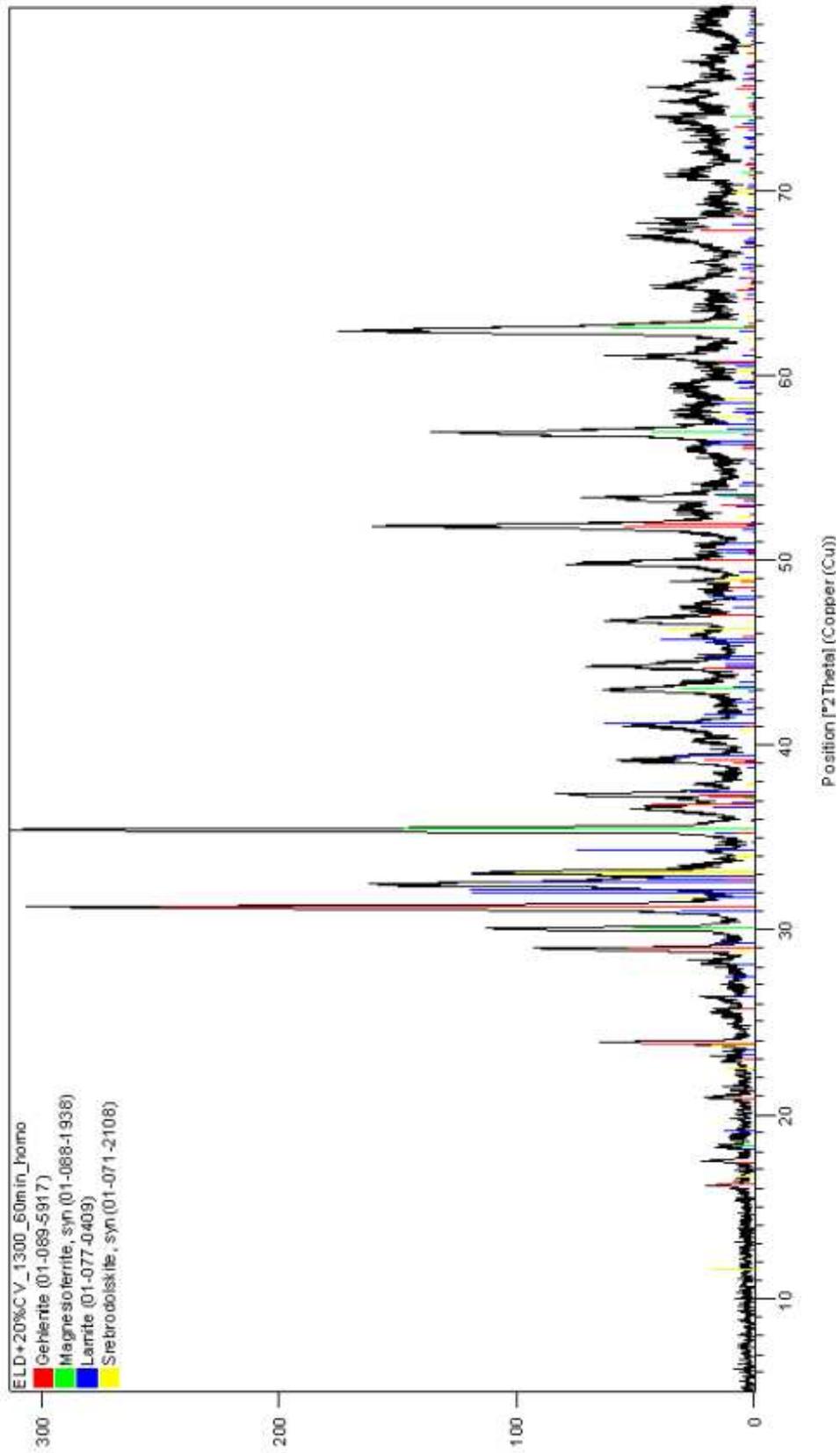


Figura 8.20. Difractograma 80% escoria LD + 20% CV/SR 1300°C-60min

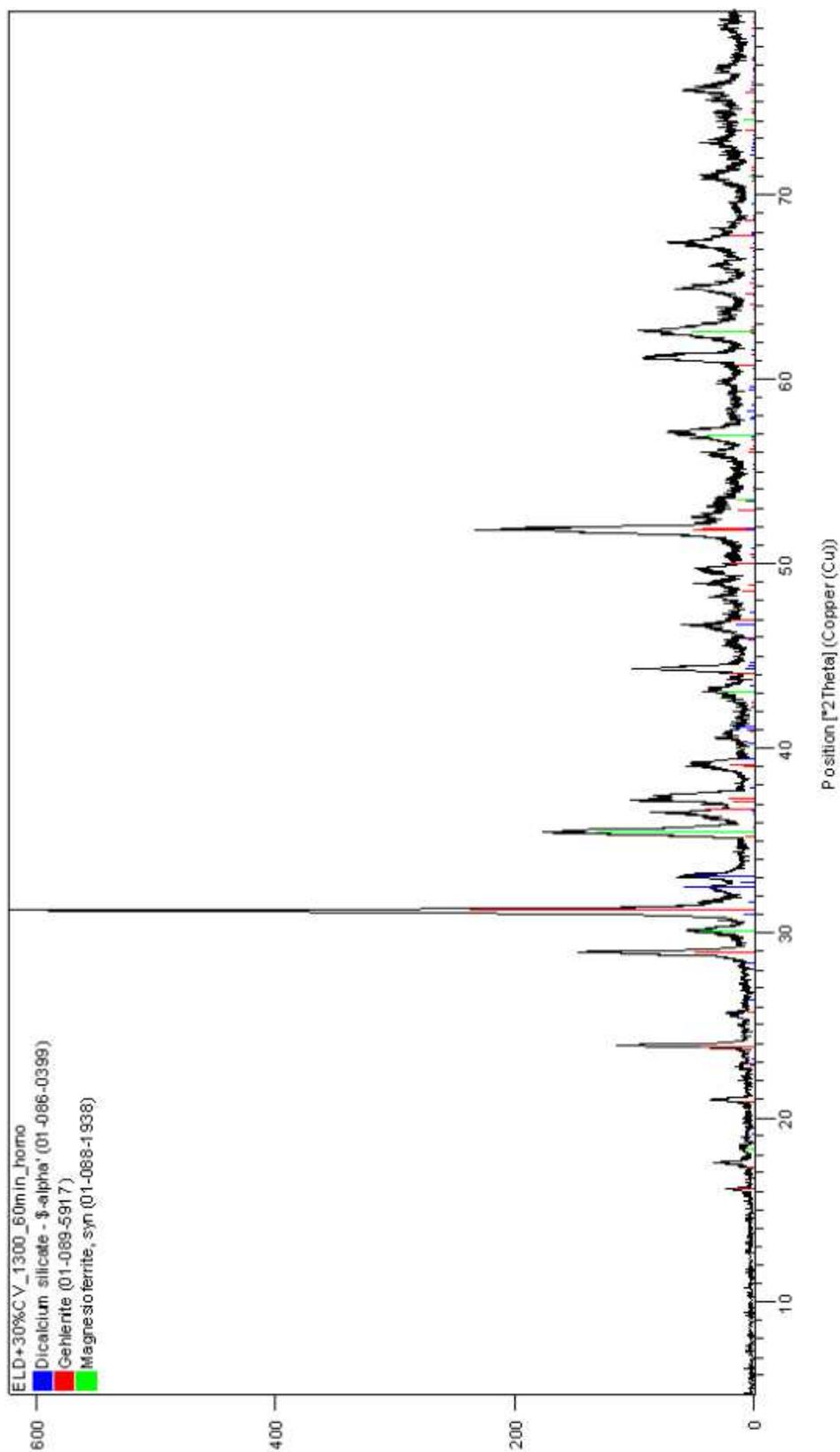


Figura 8.21. Difractograma 70% escoria LD + 30% CV/SR 1300°C-60min

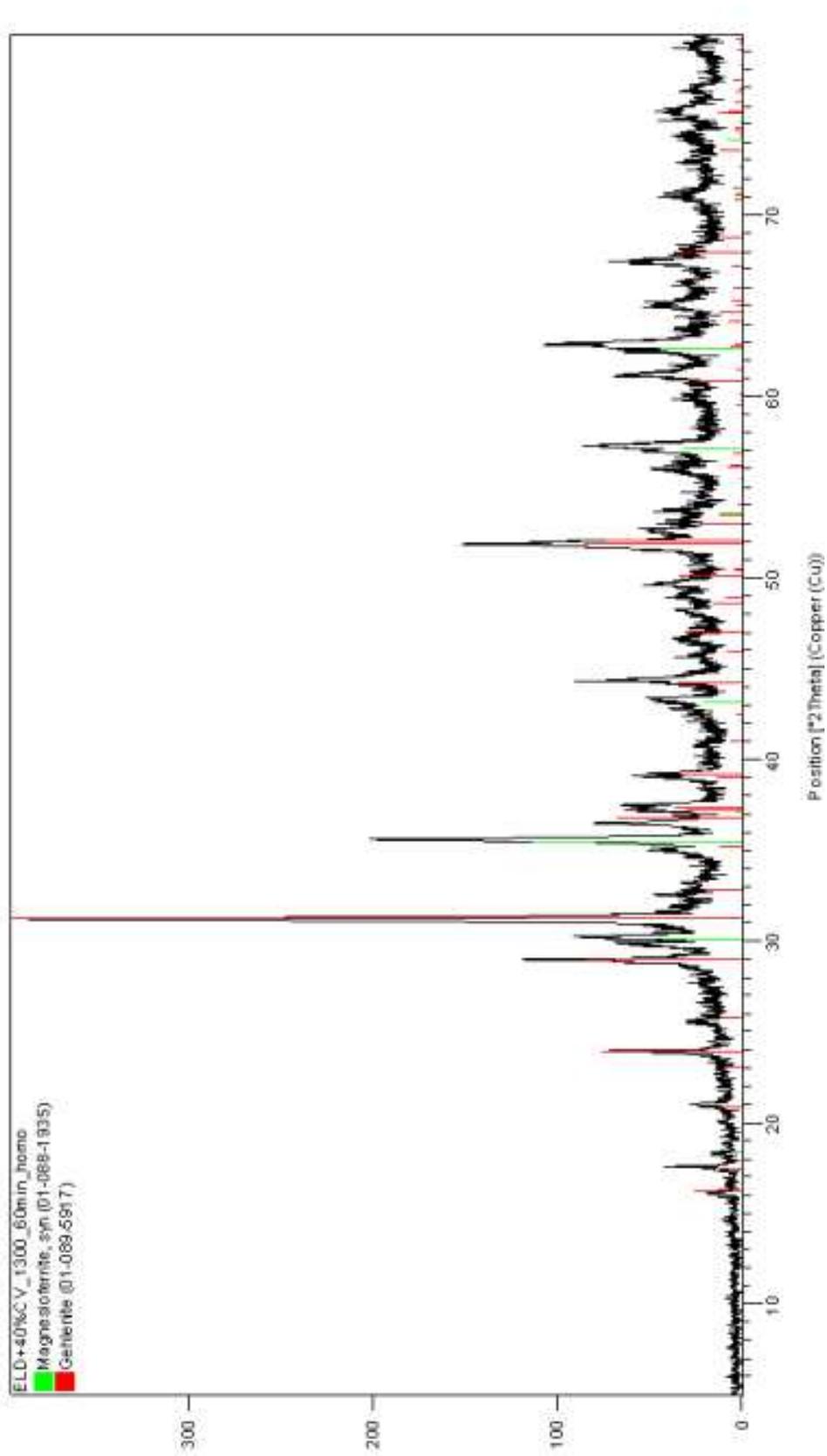


Figura 8.22. Difractograma 60% escoria LD + 40% CV/SR 1300°C-60min

### 8.4.3.2 Conclusiones

El tratamiento térmico de la escoria LD y de las mezclas de escoria LD y cenizas volantes da lugar a la desaparición de la cal libre, la portlandita y la calcita. En el caso de la escoria LD se produce una recombinación de los óxidos que la forman, mientras que en el caso de las mezclas de escoria LD y cenizas volantes se genera un nuevo compuesto, la gehlenita. La gehlenita es el resultado de la combinación de la cal libre presente en la escoria LD con la alúmina y sílice presentes en las cenizas volantes.

En la Figura 8.23 se representa el diagrama ternario  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ , en el que se marcan las composiciones de varias mezclas de escoria LD y cenizas volantes (puntos 2-8). También se representa la composición de la escoria de acería LD (punto 1) y la de las cenizas volantes (punto 9). Se ha supuesto, en todos los casos, que los tres óxidos suman el 100% de la composición. En las mezclas de escoria LD+CV/SR que se han caracterizado en este estudio, se observa:

- El punto 2 se corresponde con la mezcla con un contenido en cenizas volantes del 8%. Este punto se sitúa en el triángulo de compatibilidad que justifica la presencia de silicato dicálcico,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (C2S), aluminato tricálcico,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (C3A) y mayenita,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  (C12A7).
- Los puntos 3 y 5, correspondientes a las mezclas con un contenido en cenizas volantes del 10% y 20% respectivamente, se sitúan en los triángulos de compatibilidad en los que se justifica la presencia de silicato dicálcico,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (C2S), y de gehlenita,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (C2AS), así como la de disilicato tricálcico,  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  (C3S2).
- Los puntos 6 y 7, correspondientes a las mezclas con un contenido en cenizas volantes del 30% y 40% respectivamente, se sitúan en el triángulo de compatibilidad que justifica la presencia de gehlenita,  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$  (C2AS), y de la wollastonita,  $\text{CaSiO}_3$  (CS).

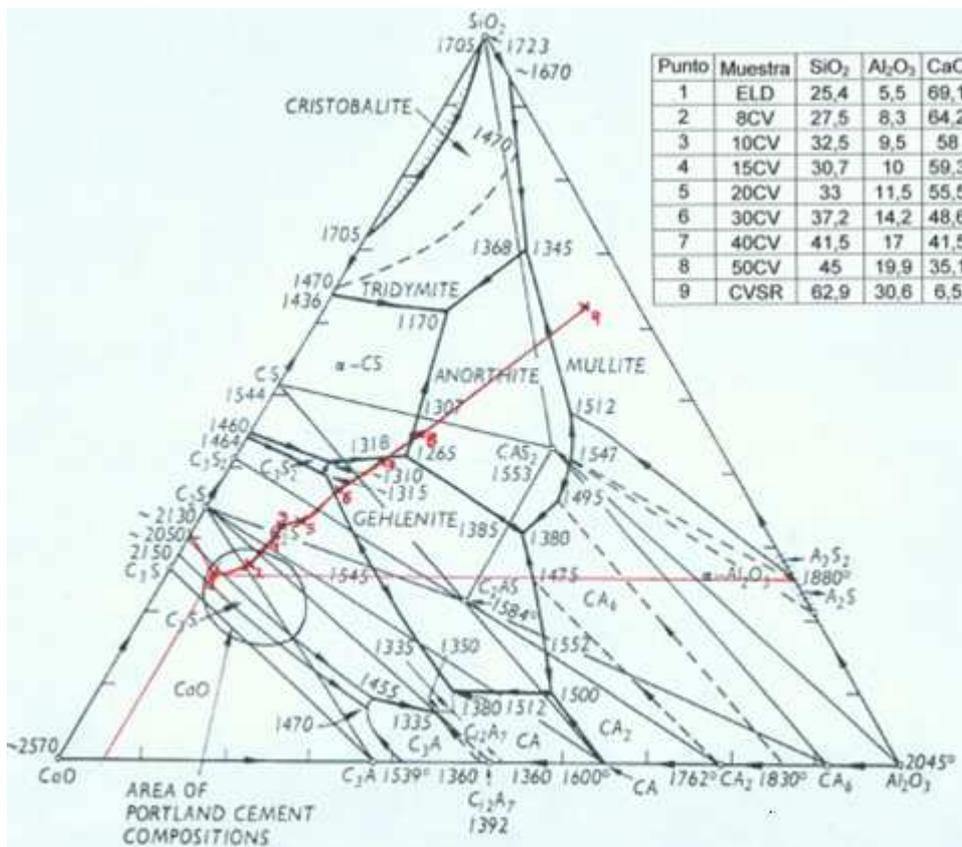


Figura 8.23. Diagrama ternario SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Los cálculos teóricos no se corresponden con los resultados experimentales obtenidos, lo cual se puede asociar a la complejidad química de la escoria LD, y en consecuencia de las mezclas escoria LD+CV/SR por lo que resulta muy difícil poder justificar a partir de los diagramas de fases los compuestos generados. Las principales diferencias encontradas entre el cálculo teórico realizado con el diagrama de fases ternario y los resultados experimentales son:

- Mezcla con un contenido en cenizas volantes del 8%: experimentalmente no se identifican las fases C<sub>3</sub>A y C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, en cambio se identifica la fase C<sub>2</sub>AS.
- Las mezclas con un contenido en cenizas volantes del 10% y 20%: experimentalmente no se identifica la fase C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>.
- Las mezclas con un contenido en cenizas volantes del 30% y 40%: experimentalmente no se identifica la fase CS, en cambio se identifica la fase C<sub>2</sub>S.

Por tanto, en todas las mezclas analizadas experimentalmente se identifican las fases silicato dicálcico (C2S) y gehlenita (C2AS). El silicato dicálcico ya existe en la escoria LD de partida, sin embargo, la gehlenita se ha desarrollado como consecuencia de la reacción de la cal libre de la escoria LD con la sílice y alúmina de las cenizas volantes.

En general, se observa que la cantidad de gehlenita que se genera aumenta con el porcentaje de cenizas volantes. Esto pone de manifiesto que la cal libre presente en la escoria LD tiene mayor afinidad por la sílice y la alúmina de las cenizas volantes que por cualquier otro óxido presente en la mezcla, por lo que se combinará con ellas de forma preferencial.

Todo lo expuesto anteriormente nos lleva a la conclusión de que la cal libre de la escoria LD se combinará de forma preferencial con la alúmina y la sílice procedente de las cenizas volantes, lo que da lugar a la estabilización de la escoria LD por formación del compuesto estable gehlenita.

#### 8.4.4 Influencia de la temperatura

La escoria LD que se genera en el convertidor BOF tiene una temperatura variable, que suele oscilar entre los 1400°C y 1550°C. Esta temperatura disminuye durante su transporte al foso de escorias, donde se vierte y se enfría con ayuda de unos chorros de agua hasta su total solidificación.

Se ha estudiado, por tanto, la influencia de la temperatura en la estabilización de la cal libre, dado que ésta no es constante, y se han determinado los compuestos que se generan en cada caso. Las pruebas se han realizado con la mezcla del 92% de escoria LD y 8% de cenizas volantes, tratada térmicamente a 1300°C, 1400°C y 1500°C.

El procedimiento experimental seguido es el mismo que para la dosificación de las cenizas volantes pero modificando las temperaturas.

#### 8.4.4.1 Caracterización de los productos obtenidos

##### A) Cal libre

Se determina el contenido en cal libre según las normas UNE-EN 1744-1. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8.9.

**Tabla 8.9.** % Cal libre

Temperatura (°C)	%CaO
1300	0,13
1400	0,12
1500	0,09

##### B) Mineralogía

Se determinaron por difracción de rayos X los compuestos generados tras los tratamientos térmicos de la mezcla. El objetivo es establecer si se forman compuestos diferentes en función de la temperatura.

Los difractogramas obtenidos se muestran en las Figuras 8.24 a 8.26 y en la Tabla 8.10 se enumeran los compuestos encontrados. Los resultados muestran que en todos los casos el compuesto que se forma es la gehlenita.

**Tabla 8.10.** Compuestos identificados por DRX

	1300°C	1400°C	1500°C
Larnita $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	X	X	X
Esrebrodolskita $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	X	X	X
Magnesio ferrita $\text{MgFe}_2\text{O}_4$	X	X	X
<b>Gehlenita <math>\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7</math></b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>

#### 8.4.4.2 Conclusiones

En todos los casos el contenido en cal libre es muy bajo (<0,15%) y el compuesto formado es la gehlenita. Se observa también como a temperatura más elevada, mayor es la cantidad de gehlenita generada.

Por tanto, se puede concluir diciendo que la temperatura favorece la reactividad entre la cal de la escoria LD y la alúmina y la sílice de las cenizas volantes.

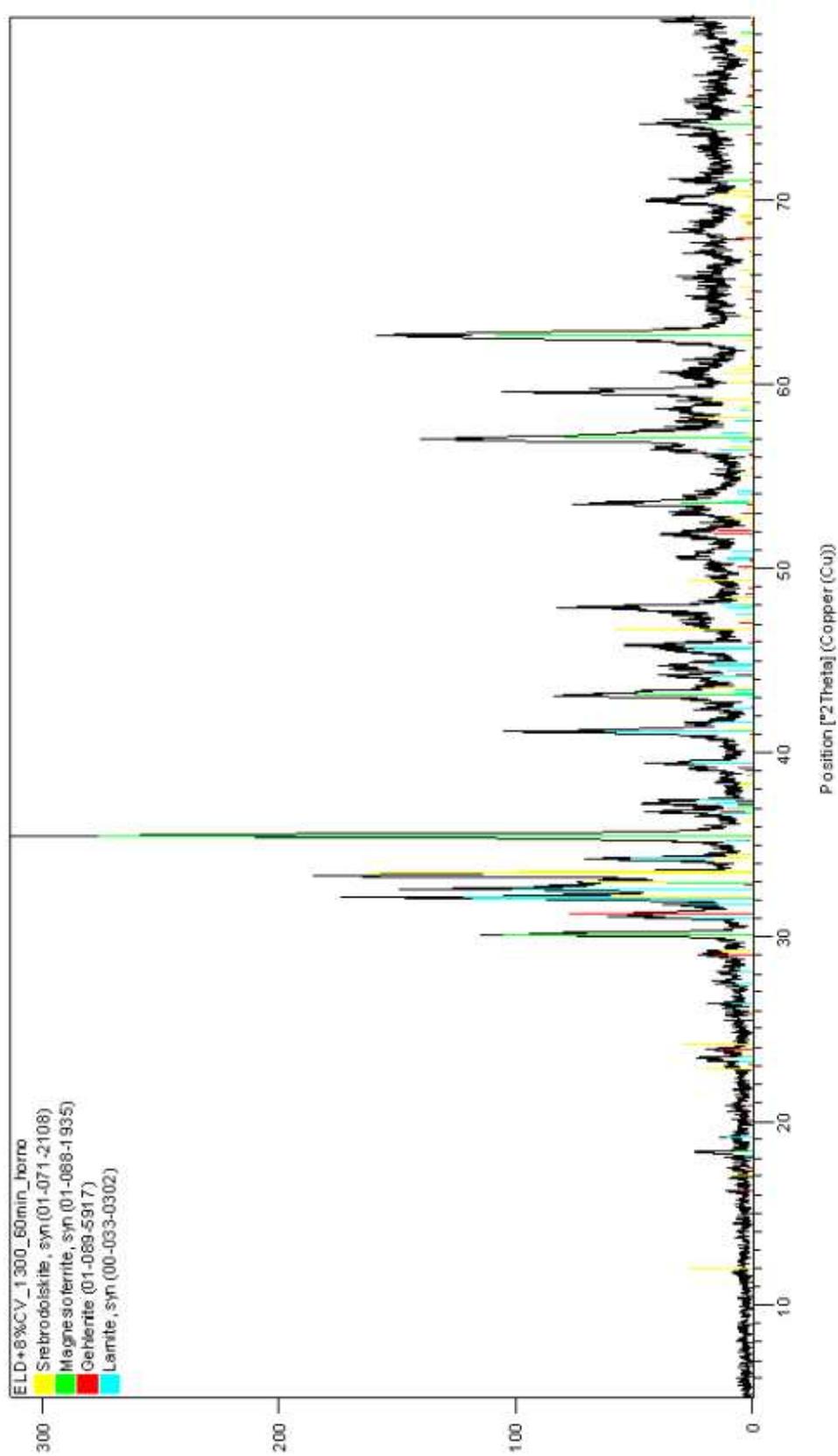


Figura 8.24. Difractograma mezcla 92%escoria LD+8%CV tratada a 1300°C-60 min

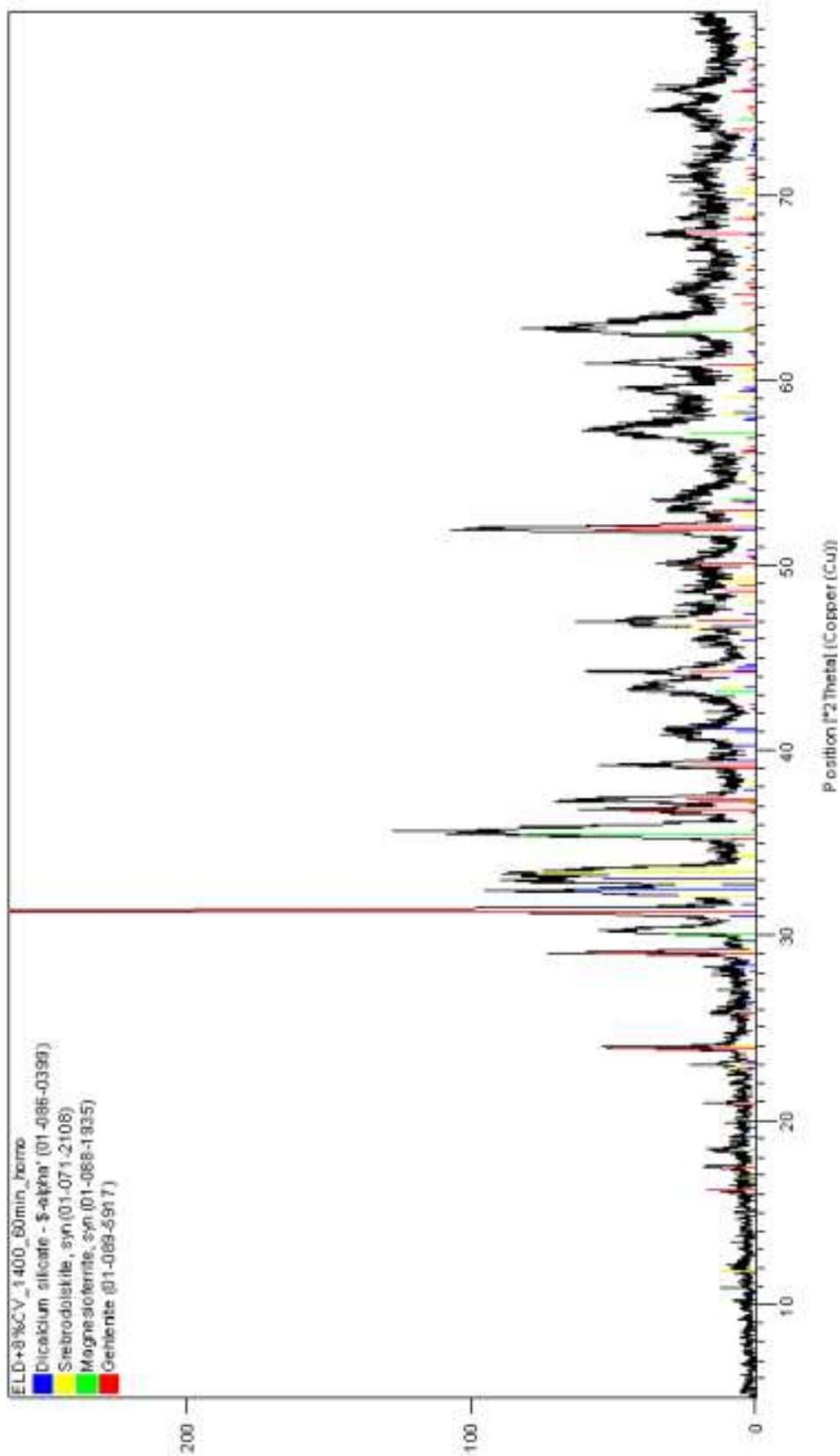


Figura 8.25. Difractograma mezcla 92%escoria LD+8%CV tratada a 1400°C-60 min

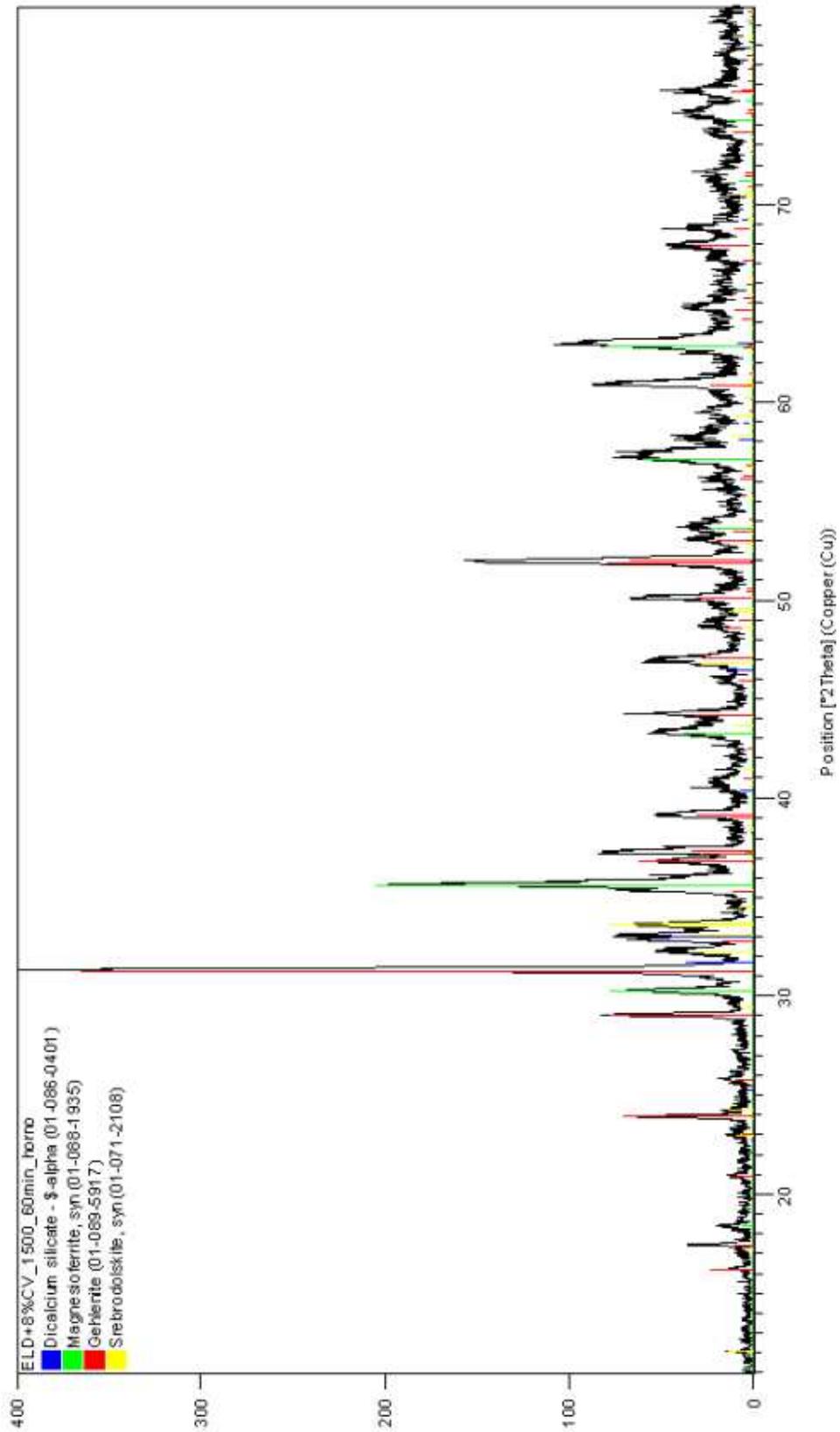


Figura 8.26. Difractograma mezcla 92%escoria LD+8%CV tratada a 1500°C-60 min

### 8.4.5 Influencia del tiempo de reacción

La escoria LD una vez que se vierte en la cuchara de escoria comienza a enfriarse. Por ello, es de vital importancia determinar el tiempo necesario para que la reacción entre la cal de la escoria LD y la sílice y alúmina de las cenizas volantes tenga lugar.

Se ha realizado el estudio con la mezcla del 92% de escoria LD y 8% de cenizas volantes, a 1300°C y variando el tiempo de permanencia a dicha temperatura de 10 a 60 minutos.

El procedimiento experimental seguido es el mismo que en los casos anteriores pero variando el tiempo de permanencia a la temperatura de ensayo.

#### 8.4.5.1 Caracterización de los productos obtenidos

##### A) Cal libre

Se determina el contenido en cal libre según las normas UNE-EN 1744-1. Los resultados obtenidos para el contenido en cal libre se muestran en la Tabla 8.11.

**Tabla 8.11.** Contenido cal libre

Tiempo (minutos)	%CaO
60	0,13
30	0,10
20	0,08
10	0,09

## B) Mineralogía

Se determinaron por difracción de rayos X los compuestos formados, con el objetivo de establecer si el tiempo de permanencia a la temperatura de ensayo influye en los compuestos generados.

Los difractogramas obtenidos se muestran en las Figuras 8.27 a 8.31 y en la Tabla 8.12 se enumeran los compuestos encontrados. Los resultados muestran que, en todos los casos, el compuesto que se forma es la gehlenita.

**Tabla 8.12.** Compuestos identificados por DRX

	10 min	20 min	30 min	60 min
Larnita $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	X	X	X	X
Esrebrodolskita $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	X	X	X	X
Magnesio ferrita $\text{MgFe}_2\text{O}_4$	X	X	X	X
<b>Gehlenita</b> <b><math>\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7</math></b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>

### 8.4.5.2 Conclusiones

En todos los casos el contenido en cal libre es muy bajo (<0,15%) y el compuesto formado es la gehlenita, lo que indica que la cal libre ha sido estabilizada.

Los difractogramas obtenidos son iguales para todos los tiempos de permanencia a la temperatura de ensayo, lo que indica que la velocidad de reacción entre la cal libre de la escoria LD y la sílice y alúmina de las cenizas es alta.

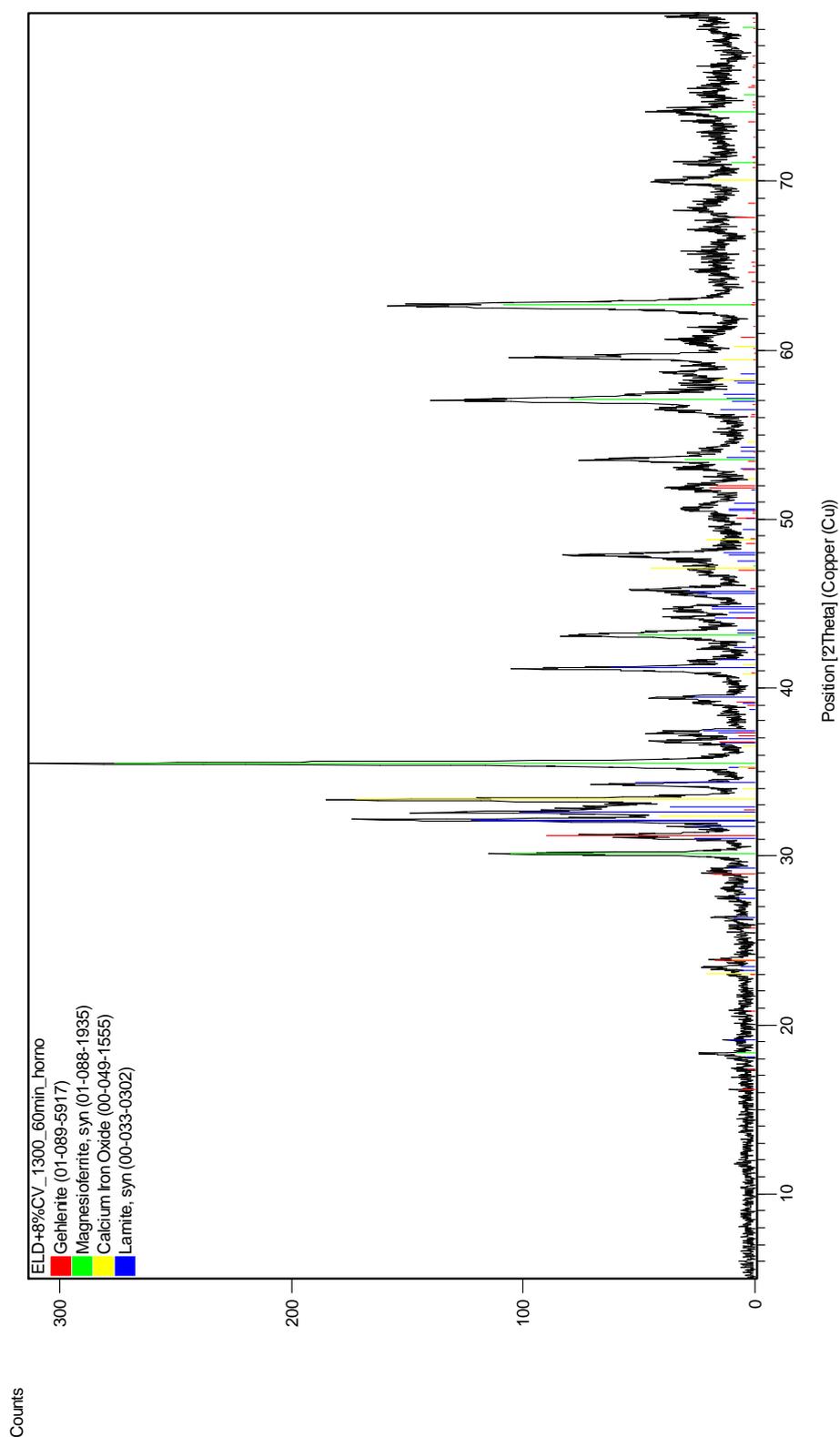


Figura 8.27. Difractograma mezcla 92%escoria LD+8%CV tratada a 1300°C-60 min.

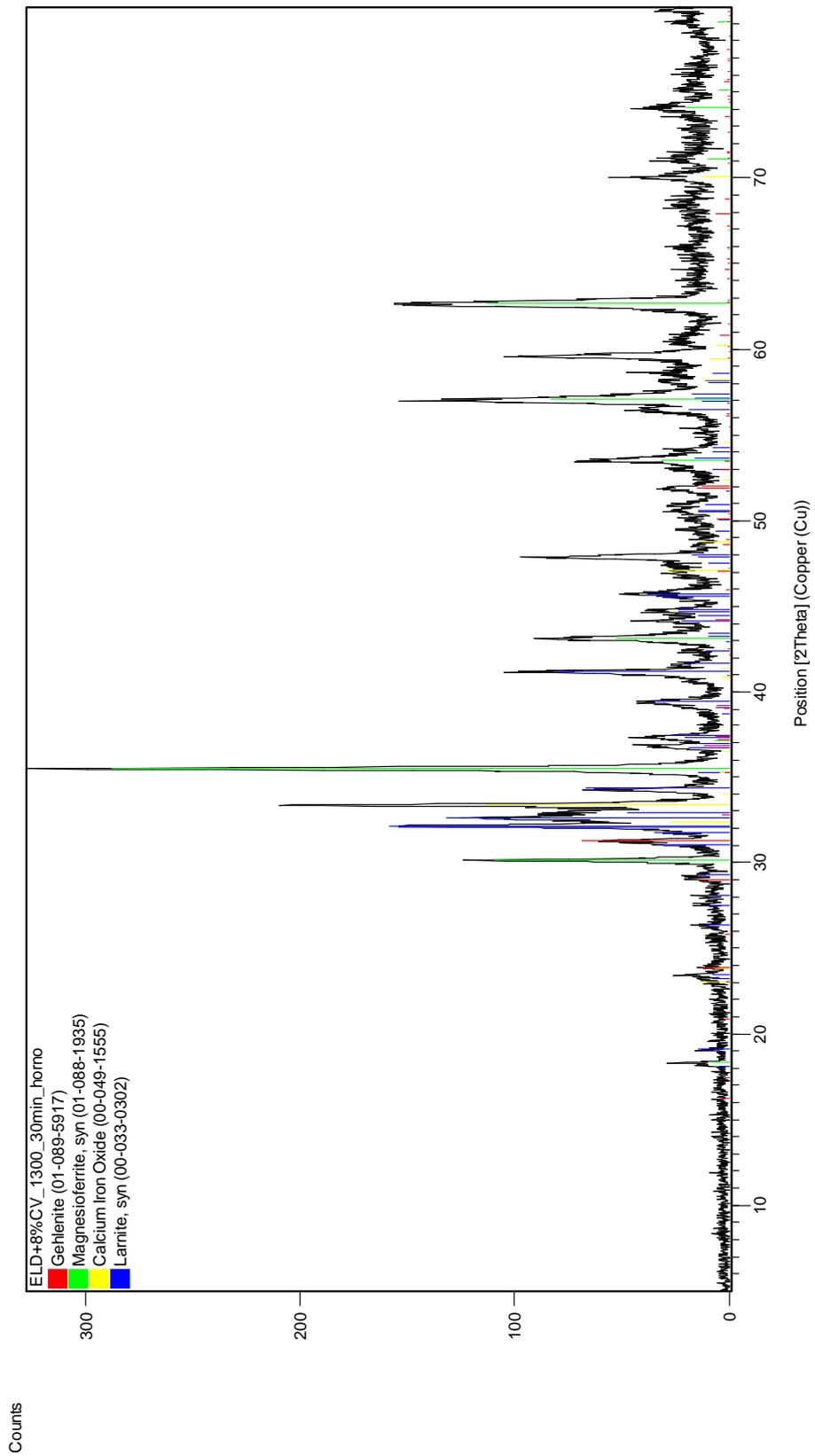


Figura 8.28. Difractograma mezcla 92%escoria LD+8%CV tratada a 1300°C-30 min.

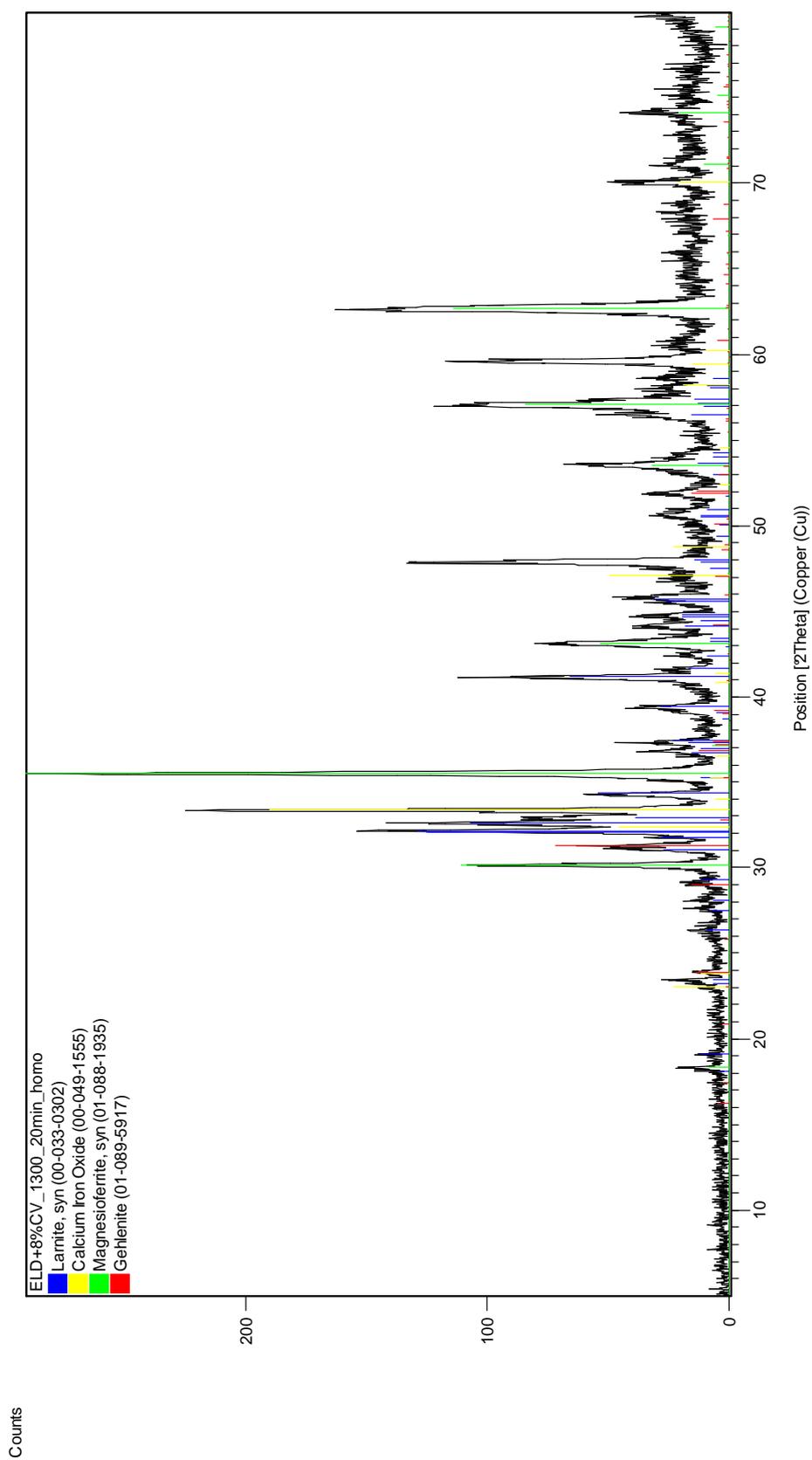
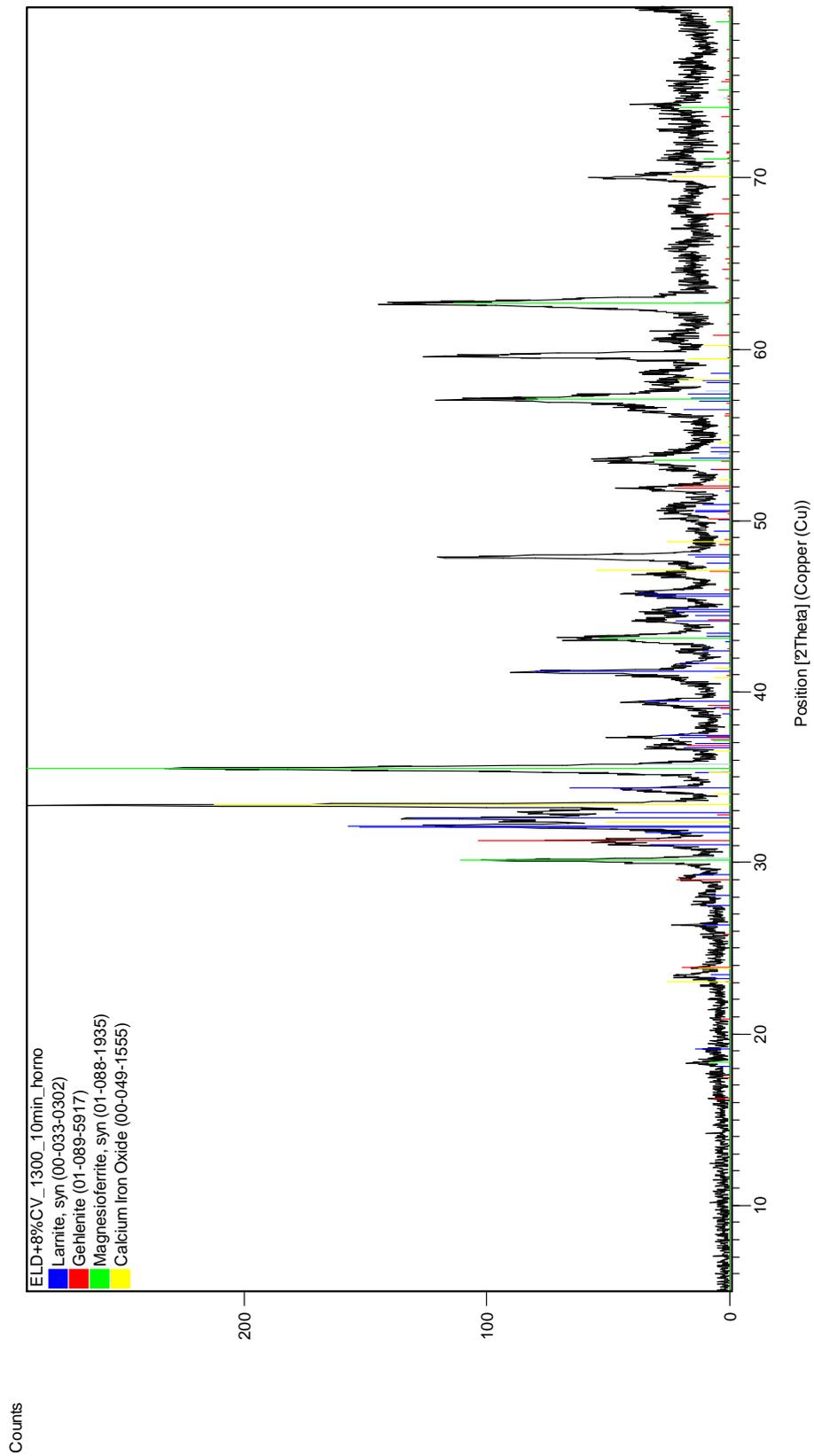


Figura 8.29. Difractograma mezcla 92%escoria LD+8%CV tratada a 1300°C-20 min.



**Figura 8.30.** Difractograma mezcla 92%escoria LD+8%CV tratada a 1300°C-10 min

### 8.4.6 Influencia de la velocidad de enfriamiento

Como ya se ha comentado, el enfriamiento de la escoria LD se lleva a cabo de forma natural, al aire libre, y en muchos casos se riega ligeramente con agua.

Se ha estudiado como influye la velocidad y forma de enfriamiento de la escoria LD tras su reacción a alta temperatura con cenizas volantes. El objetivo es establecer el procedimiento más adecuado de manera que la cal libre permanezca combinada formando compuestos estables.

Los procedimientos de enfriamiento estudiados han sido:

- Enfriamiento suave en el interior el horno.
- Enfriamiento al aire.
- Enfriamiento al aire con rociado de agua.
- Enfriamiento brusco por inmersión en agua.

El procedimiento experimental seguido es el mismo que en los apartados anteriores pero variando la forma de enfriamiento de la mezcla del 92% de escoria LD y 8% de cenizas volantes, tratada a 1300°C durante 0 minutos.

#### 8.4.6.1 Caracterización de los productos obtenidos

##### A) Cal libre

Se determina el contenido en cal libre según las normas UNE-EN 1744-1. Los resultados obtenidos para el contenido en cal libre se muestran en la Tabla 8.13.

**Tabla 8.13.** Contenido cal libre

Enfriamiento	%CaO
Horno	0,13
Aire	0,12
Aire+Rociado	0,17
Inmersión agua	0,26

## B) Mineralogía

Se determinaron por difracción de rayos X los compuestos generados tras los diferentes procesos de enfriamiento. Los difractogramas obtenidos se muestran en las Figuras 8.32 a 8.35 y en la Tabla 8.14 se enumeran los compuestos encontrados.

**Tabla 8.14:** Compuestos obtenidos por DRX

	Horno	Aire	Aire+ Rociado	Inmersión agua
Larnita $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	X	X	X	X
Esrebrodolskita $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	X	X	X	X
Magnesio ferrita $\text{MgFe}_2\text{O}_4$	X	X	X	X
<b>Gehlenita</b> <b><math>\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7</math></b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>

Los resultados muestran que en todos los casos el compuesto que se forma es la gehlenita.

### 8.4.6.2 Conclusiones

En todos los casos el contenido en cal libre es muy bajo (<0,3%) y el compuesto formado ha sido la gehlenita, lo que indica que la cal libre ha sido estabilizada.

Los difractogramas obtenidos son iguales lo que indica que el proceso de enfriamiento no afecta a los compuestos generados en la reacción entre la cal libre de la escoria LD y la sílice y alúmina de las cenizas volantes.

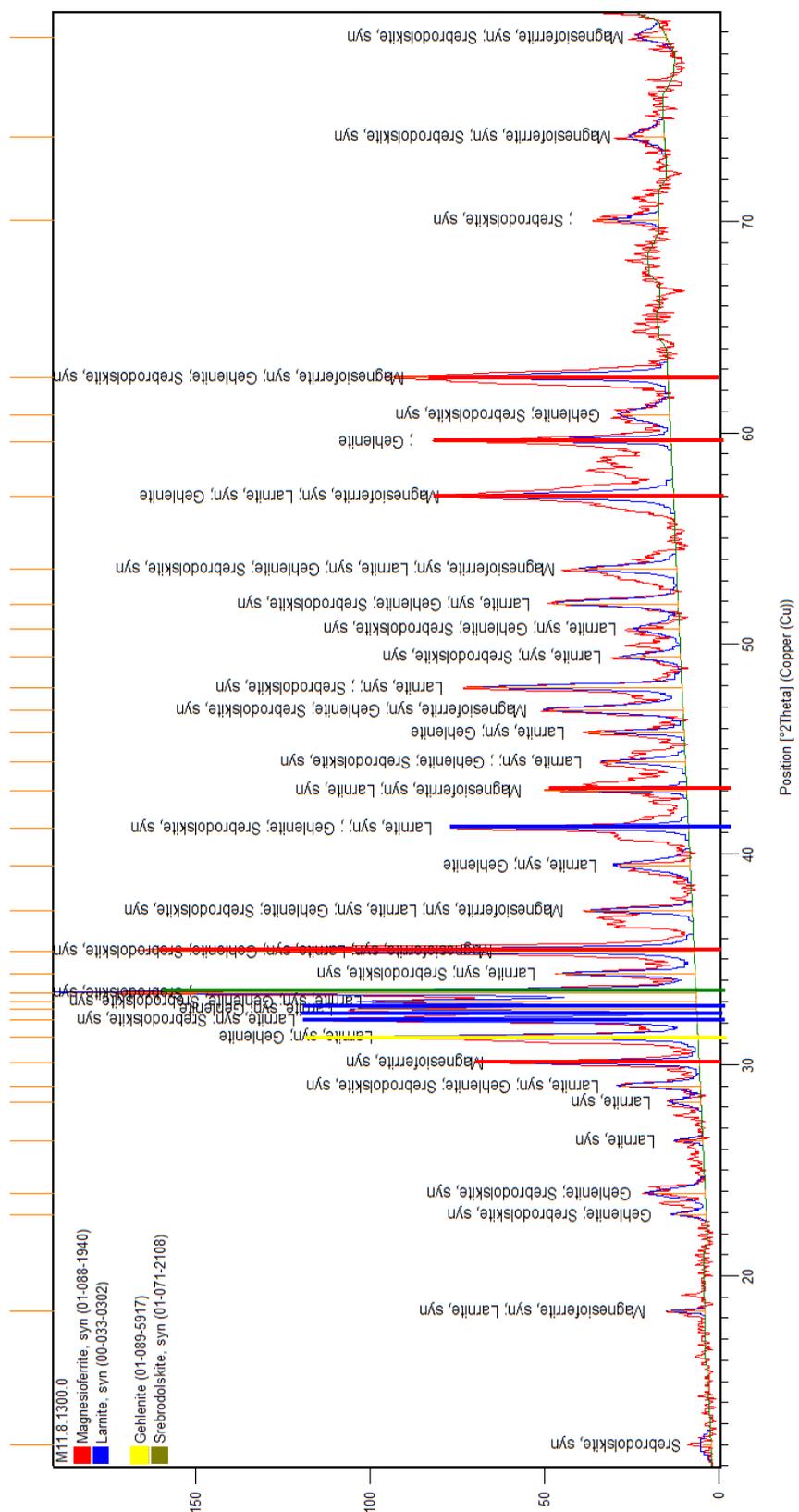


Figura 8.32. Difractogramas mezcla 92%escoria LD+8%CV tratada a 1300°C-0 min.- enfiada en horno



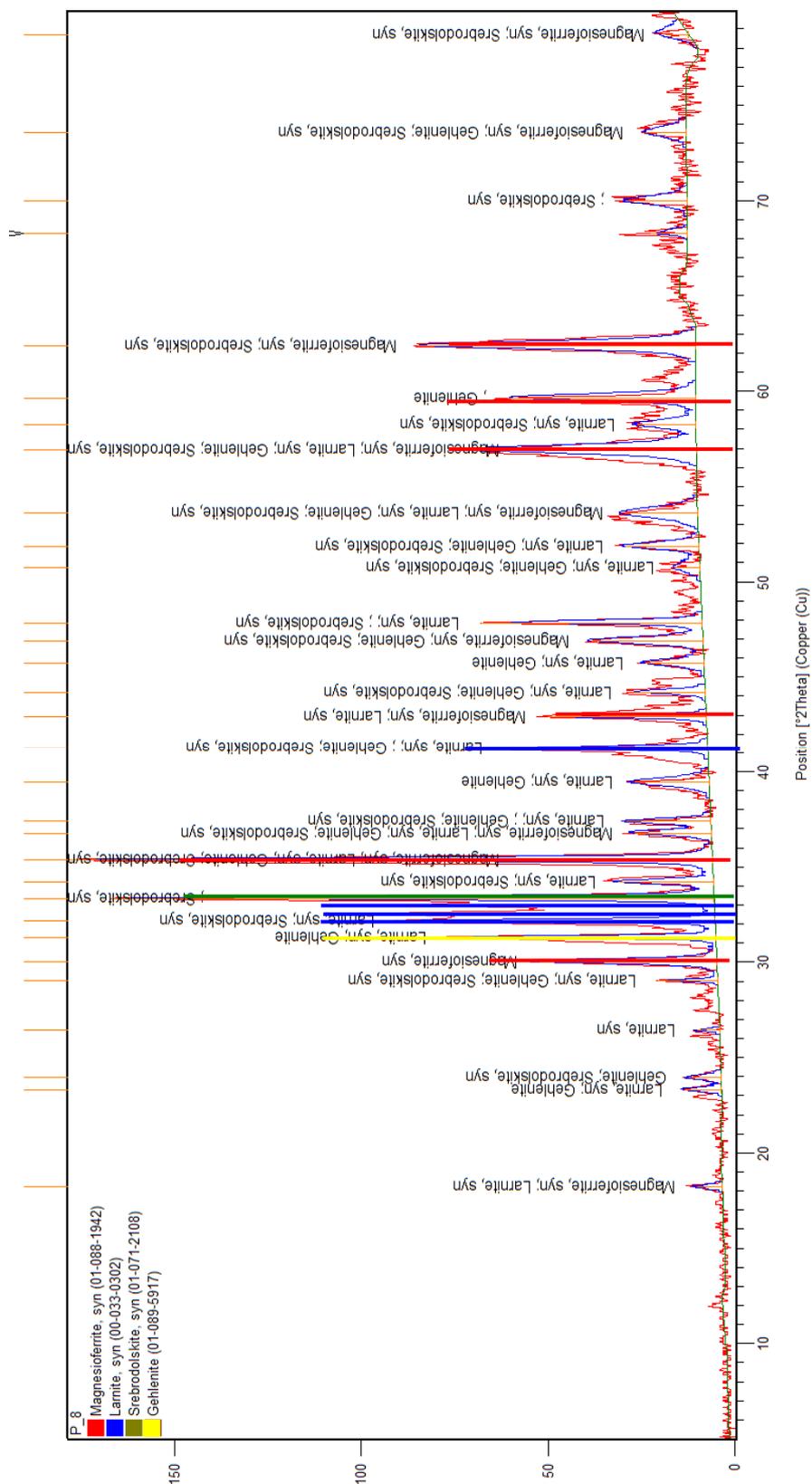
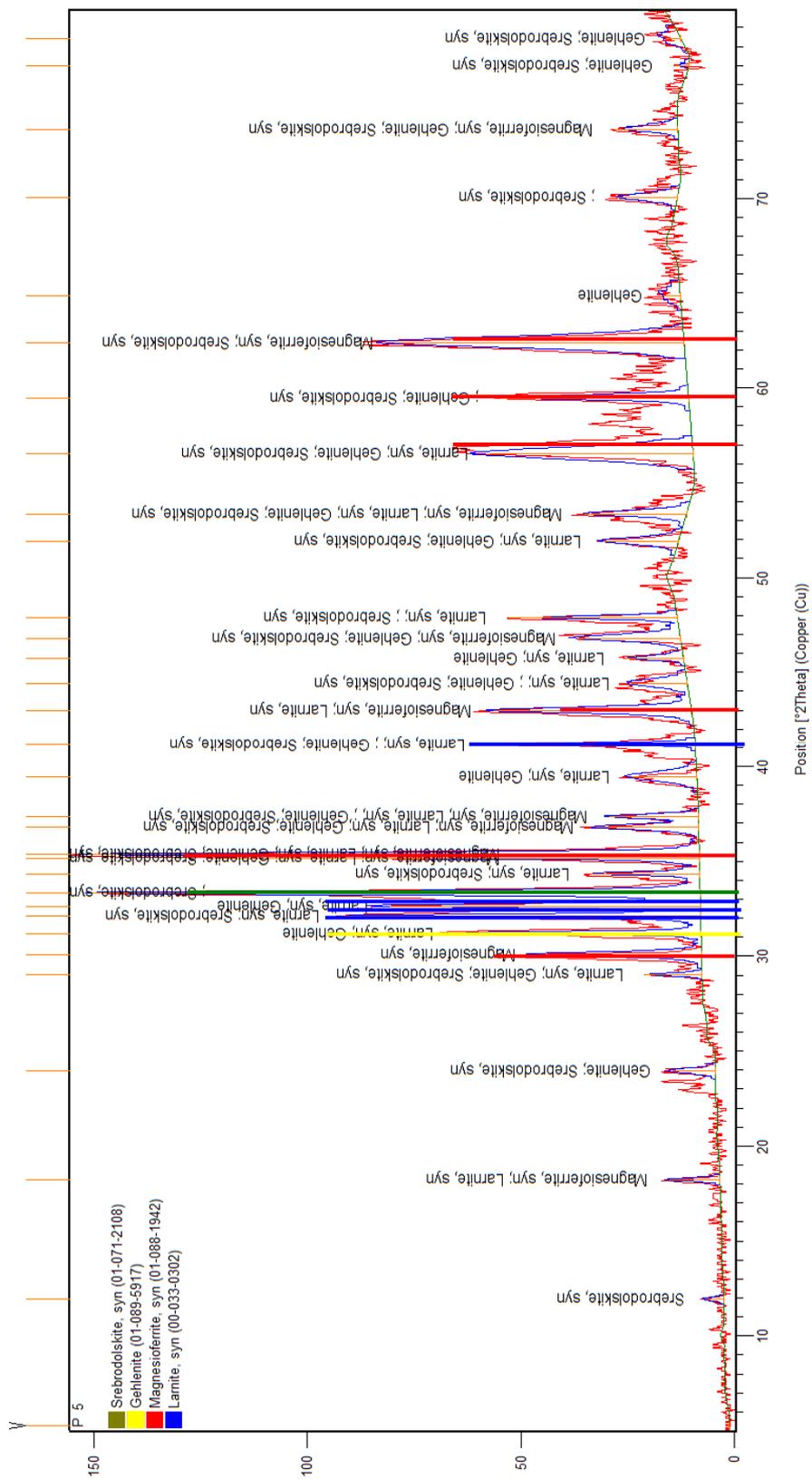


Figura 8.34. Difractogramas mezcla 92%escoria LD+8%CV tratada a 1300°C-0 min.- enfriada al aire+rociado agua



**.Figura 8.35.** Difractogramas mezcla 92%escoria LD+8%CV tratada a 1300°C-0 min.- enfriada por inmersión en agua

### 8.4.7 Conclusiones

A partir del estudio realizado se puede concluir que, la cal libre presente en la escoria LD se estabiliza por reacción a alta temperatura con las cenizas volantes, dando lugar a la formación de gehlenita,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , compuesto totalmente estable. De este modo, se consigue eliminar la cal libre de la escoria, perdiendo su carácter expansivo y capacidad de generación de eflorescencias y caliches, haciéndola apta para ser empleada como materia prima en hormigones y cerámica.

La formación de gehlenita pone de manifiesto que la hipótesis de partida “la cal libre de la escoria LD reaccionará con la sílice de las cenizas volantes dando lugar a la formación de silicato cálcico” no es cierta. Por ello, al realizar el escalado industrial será necesario recalcular la cantidad mínima necesaria de cenizas volantes, según la reacción:



Del estudio realizado se extraen también las siguientes conclusiones:

1. Las cenizas volantes actúan como un material fundente sobre la escoria LD ya que, al aumentar la proporción de cenizas volantes la mezcla escoria LD+CV tiene una fusibilidad mayor. Este hecho favorecerá la reacción entre ambos materiales a escala industrial, pues durante el enfriamiento se mantendrá el estado fundido de la mezcla a más bajas temperaturas continuando la reacción.
2. La temperatura mínima de trabajo para la estabilización de la cal libre de la escoria LD por reacción con cenizas volantes es de 1300°C. A escala industrial, la temperatura de la escoria LD en el proceso de vuelco está en torno a los 1500°C, por lo que, a priori, su estabilización con cenizas volantes es viable.
3. La reacción entre la cal libre de la escoria LD y la sílice y alúmina de las cenizas volantes tiene una cinética muy rápida. A escala industrial, tras el vertido de la escoria, ésta comienza a enfriarse de forma progresiva, por lo que la rápida cinética de la reacción de formación de gehlenita favorecerá su estabilización.
4. El modo de enfriar la mezcla, a priori, no tiene efecto sobre el proceso de estabilización.

## 8.5. Inyección de las cenizas volantes

### 8.5.1 Introducción

Una vez que se han establecido los parámetros correspondientes a la dosificación de cenizas volantes en la mezcla (8%), la temperatura mínima de operación (1300°C) y tiempo de permanencia a dicha temperatura (0 minutos), se realizaron ensayos en el laboratorio simulando la inyección de las cenizas volantes sobre la escoria LD fundida.

La cenizas volantes se co-inyectadas con nitrógeno sobre la escoria fundida en un crisol de alta alúmina colocado en el interior de un horno.

Con el fin de disminuir la viscosidad de la escoria fundida y facilitar la difusión de las cenizas volantes, con el fin de obtener un producto final de composición homogénea, se trabajó a una temperatura de 1450°C. Esta temperatura es 150°C superior a la temperatura mínima establecida durante el ajuste de los parámetros del proceso pero, es la temperatura media a la que sale la escoria LD del convertidor BOF a escala industrial. En la Figura 8.36 puede verse un esquema del montaje realizado.

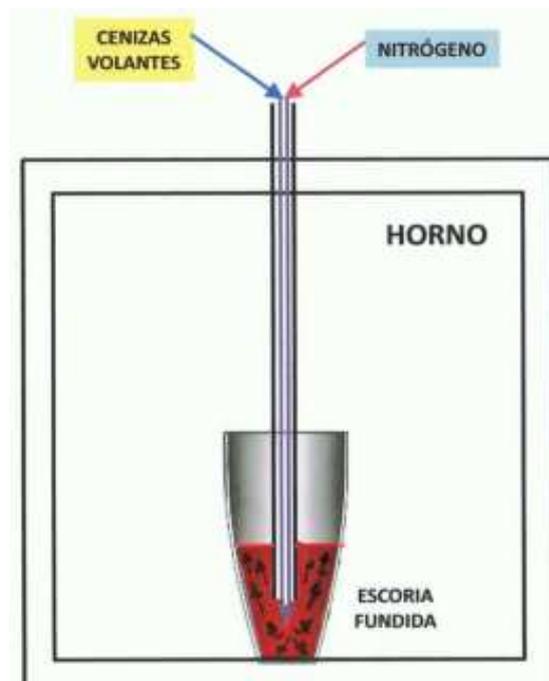
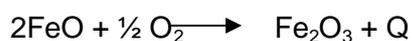


Figura 8.36. Esquema sistema de inyección CV

En la realidad industrial, y a pesar de las altas temperaturas de la escoria de acería LD, solamente una parte de las cenizas volantes se disolverían en la escoria durante el período de tiempo que transcurre hasta que se alcanza la temperatura de “liquidus” y la escoria solidifica. Además, al ir disminuyendo la temperatura de la escoria fundida su viscosidad va aumentando y, por tanto, es de esperar una mala mezcla de la escoria fundida y de las cenizas volantes.

Los problemas anteriormente descritos pueden superarse mediante un proceso de inyección en el que se inyecte oxígeno conjuntamente con las cenizas volantes. Las reacciones implicadas serían las siguientes:



Con la co-inyección de oxígeno tienen lugar las reacciones de oxidación del hierro metálico y del FeO, las cuales son exotérmicas. Esta energía podría ser suficiente para calentar y disolver una mayor cantidad de cenizas volantes en la escoria LD fundida, retardando la disminución de su temperatura e incluso pudiendo incrementarla, lo que favorecerá el proceso de estabilización. Una vez que las reacciones han comenzado, la viscosidad de la escoria se reduciría, mejorando, de este modo, la cinética de la reacción entre la cal libre de la escoria LD y la sílice y alúmina de las cenizas volantes. El chorro de oxígeno también favorece una buena homogenización de la mezcla, por lo que se mejoraría la homogeneidad del producto final.

## 8.5.2 Trabajo experimental

### 8.5.2.1 Introducción

El procedimiento de estabilización, desarrollado en el laboratorio, se basa en la inyección de cenizas volantes sobre la escoria fundida. Es importante destacar que para este trabajo se ha empleado escoria de acería LD ya solidificada, la cual se ha calentado a 1450° para fundirla y de este modo poder realizar el proceso de inyección de las cenizas volantes.

### 8.5.2.2 Procedimiento de estabilización

Para inyectar las cenizas se ha empleado un tubo de alta alúmina y aire a presión (no se ha empleado oxígeno). Los pasos seguidos fueron los siguientes:

1. Se pesaron 300 gramos de escoria y se introdujeron en un horno para su fusión a 1450°C.
2. La escoria fundida se mantuvo a 1450°C.
3. Se introdujo la barra de alúmina en la escoria fundida y se inyectaron las cenizas volantes (24 gr) empleando aire a presión.

En las fotografías de la Figura 8.37 se muestra el montaje empleado en el laboratorio para la inyección de las cenizas volantes.



**Figura 8.37.** Montaje de inyección

### 8.5.3 Resultados obtenidos

Tras la inyección de las cenizas, se deja enfriar la mezcla en el horno. El aspecto del material obtenido tras la inyección de cenizas volantes y el enfriamiento se muestra en la Figura 8.38.



**Figura 8.38.** Escoria tras estabilización

A continuación se lleva cabo la caracterización del producto obtenido. Para ello se muele por debajo de 100  $\mu\text{m}$  y se determina su contenido en cal libre así como los compuestos formados.

#### A) Contenido en cal libre

Con el fin de evaluar el grado de estabilización alcanzado en la escoria LD tras el proceso de inyección de las cenizas volantes, se determinó el contenido de cal libre siguiendo la norma UNE- 80243. Los resultados obtenidos para cada prueba de inyección se muestran en la Figura 8.39.

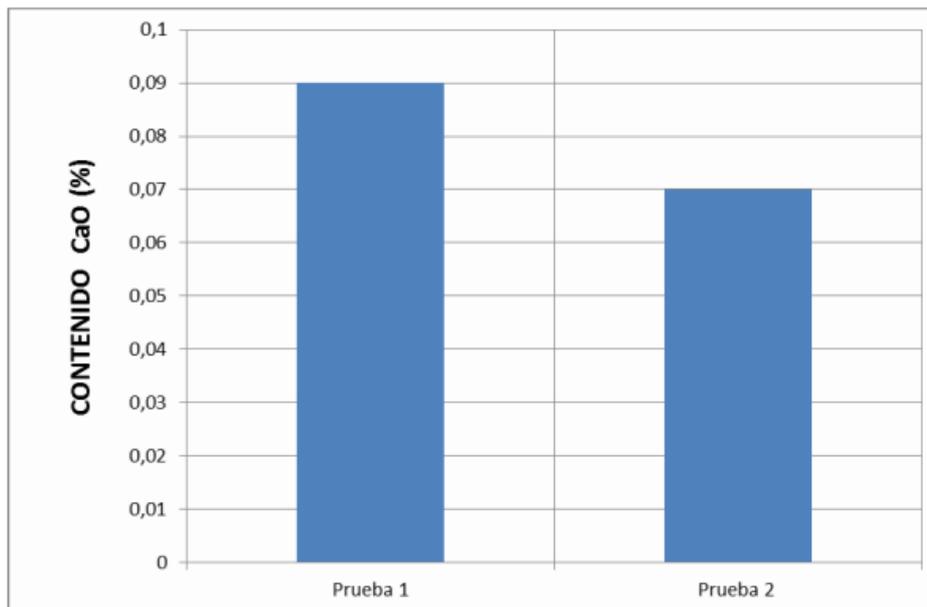


Figura 8.39. % Cal libre tras inyección de cenizas volantes

El contenido en cal libre es inferior al 1%, por lo que se puede considerar la escoria como apta para su uso como materia prima en la fabricación de hormigones y de ladrillos de arcilla cocida.

### B) Análisis Mineralógico

El producto obtenido tras la inyección de las cenizas volantes se analizó por difracción de rayos X, con el fin de determinar los compuestos generados, y determinar si la cal libre de la escoria LD ha reaccionado con la sílice y la alúmina de las cenizas volantes o se ha recombinado, tal y como ocurrió al calentar la escoria LD (apartado 8.4.3, Tabla 8.8). En la Figura 8.40 se muestra el difractograma obtenido.

Las fases cristalinas encontradas en la muestra son:

- Gehlenita.
- Silicato dicálcico.
- Ferrato aluminio-calcio.
- Ferrato magnesio-aluminio.

Los resultados muestran que, al igual que en los ensayos realizados para el ajuste de los parámetros del proceso de estabilización, el compuesto desarrollado por reacción entre la cal libre de la escoria LD y la sílice y alúmina de las cenizas volantes es la gehlenita, compuesto estable en contacto con agua.

Los resultados también demuestran la no presencia de cal libre. En la Figura 8.41 se comparan los difractogramas del material obtenido tras la inyección de las cenizas volantes y el difractograma patrón de la cal libre.

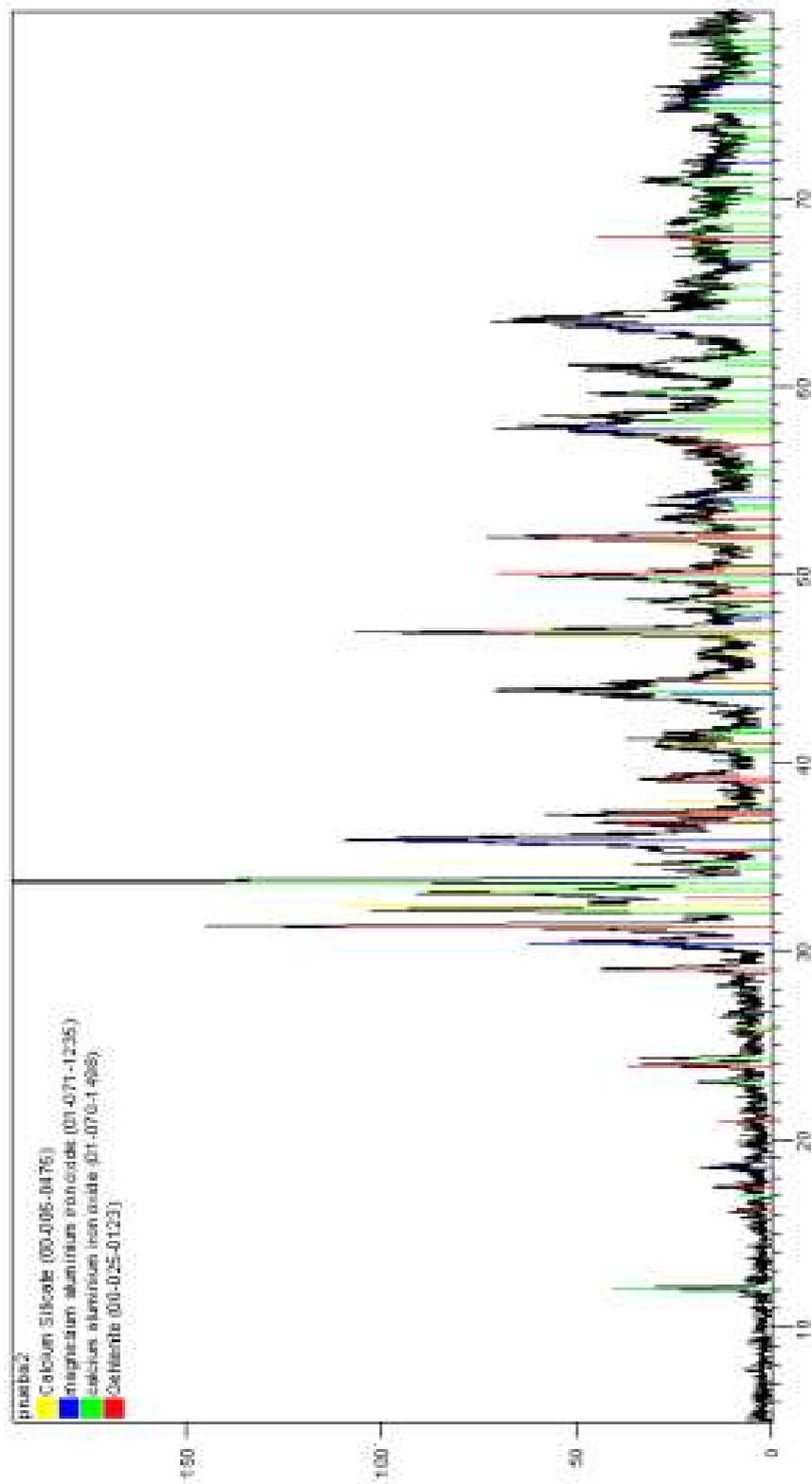


Figura 8.40. Difractograma escoria tras inyección de cenizas volantes

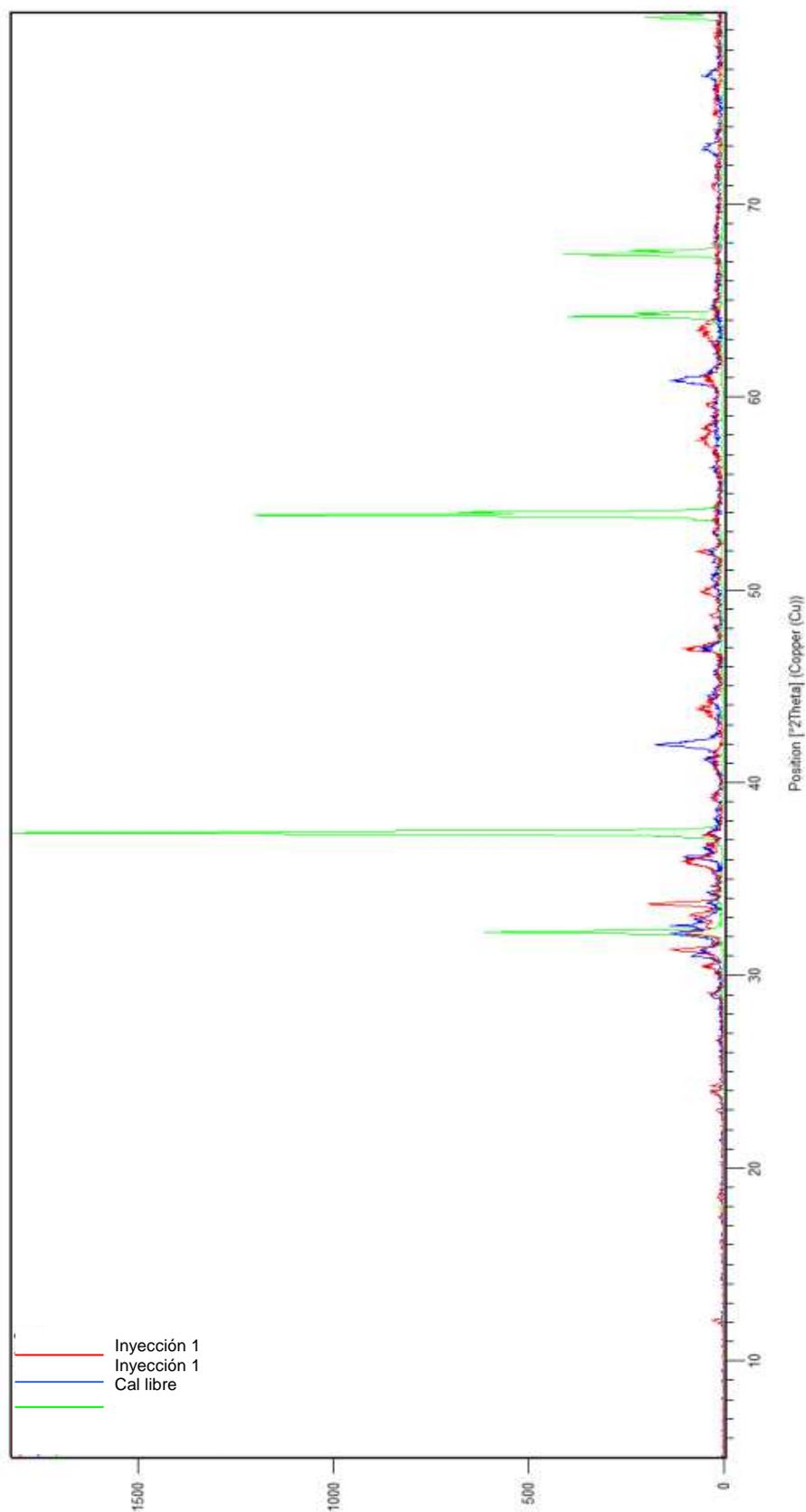


Figura 8.41. Difractogramas pruebas de inyección vs. patrón de cal libre

## 8.6 Conclusiones

La estabilización de la cal libre presente en la escoria LD por inyección de cenizas volantes es viable desarrollándose, como consecuencia de la reacción entre la cal libre de la escoria LD y la alúmina y sílice de las cenizas volantes, la gehlenita.

La gehlenita es un compuesto estable que no reacciona con el agua, por lo que no dará lugar a fenómenos de expansión y en consecuencia a la aparición de grietas en caso de ser usada como árido en obra civil. Por tanto, la escoria estabilizada es un material apto para su uso en la fabricación de hormigones y de ladrillos de arcilla cocida ya que no dará lugar a la aparición de grietas, de eflorescencias o de caliches.

Para un escalado industrial, con el fin de favorecer la difusión de las cenizas volantes en la escoria LD fundida, es recomendable su co-inyección con oxígeno, ya que se originarían reacciones exotérmicas que aumentarían la temperatura de la mezcla disminuyendo, por tanto, la viscosidad de la escoria LD.

9.

*CONCLUSIONES Y LÍNEAS  
DE FUTURO*



## **CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES Y LÍNEAS DE FUTURO**

### **9.1. Conclusiones**

La escoria de acería LD es un residuo inerte que se genera en grandes cantidades en la siderurgia, concretamente en el convertidor BOF durante el proceso de transformación del arrabio, procedente del horno alto, en acero. El papel que desempeña la escoria LD en este proceso es el de captar y fijar los elementos perjudiciales para el acero, tales como el silicio, el magnesio y el fósforo.

La escoria de acería LD se caracteriza por ser un árido limpio, denso, anguloso, y de gran dureza. Desde un punto de vista de su composición química, lo más significativo es su alto contenido en óxido de calcio, parte del cual se encuentra presenta en forma de cal libre. Es su contenido en cal libre lo que le confiere la clasificación de material inestable ya que, al entrar en contacto con el agua o la humedad ambiental, la cal libre se hidrata dando la portlandita, compuesto de mayor volumen. Esta transformación genera fenómenos de expansión que pueden ocasionar la aparición de grietas en los materiales en los que se haya empleado la escoria LD como árido.

En la actualidad, la mayor parte de la escoria LD es enviada al vertedero, tan solo la ruta del reciclado interno a través del sinter se ha conseguido industrializar de forma más o menos controlada.

A lo largo de los años, se han llevado a cabo multitud de estudios para la valorización externa de la escoria de acería LD, principalmente enfocados a la obra civil, como árido para la fabricación de hormigón y carreteras. Sin embargo, esta ruta de valorización no se ha conseguido desarrollar de forma rutinaria debido a la aparición de grietas en los productos fabricados con ella, generadas por la hidratación de la cal libre al entrar en contacto con el agua o la humedad ambiental.

Con el fin de adecuar la escoria LD a las características físico-químicas y requerimientos del sector donde vaya a ser empleada, se han desarrollado a lo largo de los años diversos tratamientos, tanto físicos como químicos. El objetivo de los tratamientos físicos es la recuperación del hierro metal contenido en la escoria, el cual se reutiliza como chatarra en el convertidor BOF, mientras que el objetivo de los tratamientos químicos es la estabilización de la cal libre para su uso en distintos sectores industriales. En la

actualidad, los procesos desarrollados para la estabilización de la cal libre no proporcionan los resultados necesarios para poder emplearla posteriormente como árido.

En el desarrollo de esta Tesis Doctoral, se ha estudiado en detalle la viabilidad del uso directo de la escoria LD en la fabricación de hormigón y piezas cerámicas, así como el desarrollo de un proceso de estabilización de la escoria LD que evite problemas de generación de grietas en los productos fabricados. La eliminación de la cal libre presente en la escoria LD se ha realizado mediante su reacción con un residuo puzolánico, altamente reactivo y económico, como son las cenizas volantes procedentes de la combustión de carbón pulverizado en las centrales termoeléctricas. Se exponen a continuación las conclusiones más destacadas que merecen ser reseñadas y son la referencia última de la investigación realizada.

Uso de la escoria como árido en la fabricación de hormigón:

1. La fracción granulométrica 0/10 de la escoria de acería LD cumple con los requerimientos del Artículo 28 de la EHE-08 para su uso como áridos en la fabricación de hormigón, salvo por un ligero desajuste con respecto al huso granulométrico recomendado para tamaños mayores a 2.5 mm.
2. La granulometría de las partículas del árido influye significativamente en las propiedades del hormigón en estado fresco, pudiendo afectar a su trabajabilidad, cohesión, puesta en obra, compactación, exudación y acabado. Por ello, antes del empleo de la fracción 0/10 de escoria LD como árido, es recomendable realizar los ensayos previos recogidos el Anejo 22 de la Instrucción.
3. El ensayo de reactividad potencial a largo plazo sobre prismas de hormigón han demostrado que la escoria LD es un árido reactivo, por lo que no puede emplearse directamente en la fabricación de hormigón

Para el uso de la fracción granulométrica 0/10 de la escoria de acería LD como árido en la fabricación de hormigones, es necesario estabilizar la cal libre y la portlandita presentes, transformándolas en compuestos estables que no reaccionen con el agua ni con el ambiente.

Uso de la escoria LD como árido en la fabricación de piezas cerámicas:

1. Debido a la aparición de eflorescencias y de caliches, la escoria LD no es adecuada para su uso en ladrillos cara-vista. A pesar de que cumpla con los requisitos físicos y mecánicos, las eflorescencias y los caliches suponen un problema estético importante, por lo que el uso de la escoria LD en este tipo de ladrillos no es adecuada.
2. La fracción granulométrica 0/10 de la escoria de acería LD puede emplearse en la fabricación de ladrillos huecos no sustentantes como sustituto parcial del agente desgrasante.
3. Los ladrillos fabricados con escoria LD no generan lixiviados perjudiciales para el medio ambiente.
4. La cantidad de escoria LD que se podrá añadir a la pasta cerámica va a depender de la plasticidad de las arcillas empleadas.

Proceso de estabilización de la cal libre presente en la escoria LD:

1. La cal libre presente en la escoria LD se estabiliza por reacción a alta temperatura con las cenizas volantes, dando lugar a la formación de la gehlenita,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , compuesto totalmente estable.
2. Las cenizas volantes actúan sobre la escoria LD como material fundente, ya que la mezcla escoria LD+CV tiene un punto de fusión inferior al de la escoria LD. Este hecho favorecerá la reacción entre ambos materiales a escala industrial, ya que se mantendrá el estado fundido de la mezcla a más bajas temperaturas continuando la reacción.
3. La reacción entre la cal libre de la escoria LD y la sílice y alúmina de las cenizas volantes se caracteriza por:
  - La temperatura mínima de trabajo para la estabilización de la cal libre de la escoria LD por reacción con la alúmina y la sílice de las cenizas volantes es de 1300°C.
  - La cinética de la reacción entre la cal libre de la escoria LD y la alúmina y sílice de las cenizas volantes tiene una cinética muy rápida. Esto se debe no solo a la gran afinidad de la cal libre por la sílice y la alúmina, sino que se ve altamente

favorecida por el carácter puzolánico de las cenizas volantes, lo que supone una importante ventaja frente al uso de arena de sílice.

- El proceso de enfriamiento de la mezcla no tiene efecto sobre el proceso de estabilización, es decir, la gehlenita no se descompone, algo que ocurre con el silicato cálcico desarrollado en el proceso de estabilización con arena de sílice.
4. La escoria LD estabilizada por el desarrollo de la gehlenita es un material apto para su uso en la fabricación de hormigones, ya que no dará lugar a fenómenos de expansión al entrar en contacto con el agua, y de ladrillos de arcilla cocida cara-vista, ya que no dará lugar a la aparición de grietas, de eflorescencias o de caliches.

## 9.2 Líneas de futuro

Las investigaciones desarrolladas en esta Tesis Doctoral abren el camino hacia líneas de investigación futuras para la valorización real de la escoria LD a escala industrial. Se proponen a continuación algunas de ellas:

1. El proceso de estabilización propuesto ha sido realizado a escala laboratorio, por lo que es necesario llevar a cabo un estudio detallado de su viabilidad industrial para su implantación en las plantas siderúrgicas. Este estudio ha de incluir aspectos técnicos, económicos y medioambientales: diseño, inversión, costes funcionamiento y de mantenimiento, emisiones, etc.
2. Se recomienda estudiar, mediante el desarrollo de un modelo, la viabilidad de la co-inyección de las cenizas volantes con oxígeno ya que, se originarían reacciones exotérmicas que aumentarían la temperatura de la mezcla disminuyendo, por tanto, la viscosidad de la escoria LD. Una posible transformación del hierro metálico en óxido no sería admisible por las negativas consecuencias económica que ello supondría, al perder la posibilidad de su reciclado como chatarra en el convertidor (precio chatarra 250-400 €, según la situación del mercado).
3. En la actualidad existe en el grupo siderúrgico al que pertenecen las acerías A y B una acería que dispone del sistema para la inyección de sílice en la escoria LD fundida. Se recomienda evaluar la viabilidad de emplear esta instalación para la inyección de cenizas volantes y realizar pruebas piloto. Con ello, a pesar de que se

esperan mejores resultados en la estabilización de la cal libre de la escoria LD que con el empleo de la sílice, se podría comprobar los resultados reales de la inyección de las cenizas volantes con el fin de adecuar el proceso en caso de que fuese necesario.

4. Comprobar la viabilidad real de la escoria estabilizada con cenizas volantes como árido para la fabricación de hormigón, carreteras y ladrillos cerámicos. Para ello se recomienda generar a escala laboratorio suficiente cantidad de escoria LD estabilizada, siguiendo el proceso descrito en esta Tesis Doctoral, y llevar a cabo de nuevo la caracterización completa que requiere cada sector para el uso de un material como árido.
5. Para la valorización de la escoria LD en el sector del cemento, el mayor inconveniente es la presencia de hierro metal. Una posible vía de investigación sería un proceso novedoso, como puede ser el tartamamiento con microondas, para la separación total o transformación del hierro metal que queda embebido en la escoria LD tras el procesado de la misma en la planta de tratamiento.



## BIBLIOGRAFÍA

- [AAIC 06] Autorización Ambiental Integrada en Cantabria *“Manual de solicitud de Autorización Ambiental Integrada: Aplicación a las instalaciones que desarrollan actividades de Producción y Transformación de metales”*. Sosprocan. Unidad de Sostenibilidad de la Producción de Cantabria. Consejería de Medio Ambiente. 2006.
- [ADA 07] Adamczyk, B.; Kühn, M.; Mudersbach, D. *“Reduktion von Schlacken aus der Herstellung von Edelstählen”*. Report des FEhS. 2007.
- [ADO 06] Adolfsson D. *“Steelmaking slags as raw material for sulfoaluminate belite cement”*. Licentiate thesis, Luleå University of Technology, Sweden, 2006.
- [AKI 01] Akiyama T.; Kangen Y.; Gijutsu K. *“Production of cement or cement additive”*. JP 2001048614, 2001.
- [ARC 07] ArcelorMittal *“El Proceso siderúrgico”*. Libro, 2ª edición. 2007.
- [BAR 10] Barros, J. *“BOF slag as raw material for sinter plant: optimization using process models”*. Euroslag 2010.
- [BAT 08] Production of Iron & Steel *“Integrated Pollution Prevention and Control” Draft document on Best Available Techniques*. February 2008.
- [BES 85] Best N.F. *“Volumetric stability of weathered LD slags containing both free lime and periclase”*. RFCS Report, Agreement N°7210.XA/802, 1985.
- [BES 87] Best, N.F. *“Volumetric stability of weathered LD slags containing both free lime and periclase”*. Final report British Steel Corporation. Commission of the European Communities, Eds. EUR 10753 EN. 1987.
- [BIA 08] Bialucha R.; Nicoll R.; Wetzal T. *“Comportement des laitiers d’aciérie utilisés sur les routes de campagne non Goudronnées”*. Laitiers Sidérurgiques, n°93, p 17-23, 2008.

- [BIN08] Binici, H.; Aksogan, O.; Gorur, E.B.; Kaplan, H.; Bodur, M.N. *“Performance of ground blast furnace slag and ground basaltic pumice concrete against seawater attack”*. Construction and Building Materials Article. 2008.
- [BOR 07] Borlee, J.; Fleischanderl, A.; Gennari, U.; Gimenez, M.; Sorrentino, F.; Delbecq, J.M.; Grisvard, C.; Hoffmann, J.; Calloens, J.; Kubica, K.; Roubaud, E.; Raclavsky, M. *“Development of a new metallurgical process for the production of valuable metallic and mineral materials from by-products generated by the steel industry and other major activity sectors”*. La Revue de la Métallurgie, páginas 59-67. 2005.
- [BUR 95] Burström, G.; Ye, E.; Fällman, A.-M. *“Utilisation and Stabilisation of Steelmaking Slags”*. AFR-report 57. 1995.
- [CED 07] CEDEX. *“Propiedades del Material procesado”*. Catalogo de residuos. Centro de estudios y experimentación en obras públicas, Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. 2007
- [CED 91] CEDEX. *“Determinación del grado de envejecimiento en escorias de acería”*. NLT-361. Centro de Estudios de Carreteras. Ministerio de Fomento. Madrid, 1991.
- [CEM 99] CemStar. *“CemStarsms Process: slag usage raises productivity, operational efficiency, Powers emissions”*. CemStar technical bulletin. National Slag association. NSA 201-1. 1999.
- [CEM 06] CEMBUREAU Report of activity 2006.
- [CHA 07] Cha, S. *“Economic aspect of steel slag processing with slag atomization technology”*. 3rd Global Slag Conference, Istanbul, 2007.
- [CHN 07] Chandra, S.; Chatterjee, A.; Mukherjee, T.; Pradhan, R.K. *“A Process for conversion of basic oxygen furnace slag into construction materials”*. Tata Steel, WO 2007013087. 2007
- [CIM 10] CIMM report *“Technology for slag processing”*. Seminario Internacional Aplicacao de Escoria de Aciaria, Belo Horizonte. 2010.

- [COT 85] Coteron U.; Jose R. *“Procedimiento de obtención de nuevos contrapesos”*. Número de patente: ES8500614 (A1). 1985.
- [DAS 07] Das B.; Prakash, S; Reddy, P.S.R.; Misra, V.N. *“An overview of utilization of slag and sludge from steel industries”*. Resources, conservation and recycling, volume 50, issue 1, pages 40-57. 2007.
- [DON 97] Dongxue L.; Xinhua F.; Xuequan W.; Mingshu T. *“Durability study of steel slag cement”*. Cement and Concrete Research, Vol 27, n<sup>o</sup>7, p 983- 98 7, 1997.
- [DTOP 06] Departamento de transportes y obras públicas del Gobierno Vasco. *“Norma para el dimensionamiento de firmes de la red de carreteras del país Vasco”*. Servicio central de publicaciones del Gobierno Vasco. Vitoria-Gasteiz. 2006.
- [DUS 86] Dussart, J. *“Utilisation de la scorie LD en technique routière”*. Rapport final Laitiemor, Usinor. Commission des Communautés Européenes, Eds. EUR 10244 FR. 1986.
- [DZI 92] Dziarmagowski, M. et al. *“Reduction of converter slag in electric arc furnace”*. Ironmaking and Steelmaking. Volumen 19, n<sup>o</sup> 1, páginas 45-9. 1992.
- [ECO 09] Ecoamérica *“Tratamiento biológico de aguas residuales. Agua y Residuos Líquidos”*. 2007. ([www.ecoamerica.cl/abril/2007](http://www.ecoamerica.cl/abril/2007).)
- [EDE 10] Edersa escorias y derivados, S.L. *“Descripción de la escoria”*. 2010 ([www.edersa.es](http://www.edersa.es)).
- [EDL 96] Edlinger, A; Goessnitze, A. *“Process for producing hydraulic binders and/or alloys, e.g. ferrochromium or ferrovanadium”*. WO 9634989. 1996.
- [ELI 00] Elias Castels, X. *“Reciclaje de Residuos Industriales”*. Libro página 333. 2000.
- [ERE 03] Ereno, D. *“Lama recuperada retorna ao processo produtivo na CSN”*. Revista Fapesp, edición impresa 134. Abril 2007.
- [EUAP 10] European Union aggregates producers, Annual Report, 2010

- [FEHS] FEhS and 12 partners *"Economical, technical and ecological utilisation of treated steel slag in construction engineering of high quality demands"*. BRITE-EURAM programme III; contract No BRPR-CT 97-0446.
- [FOR 94] Formoso, A. *"Use of Blast Furnace and Steelwork Slags as Fertilizer"*. 5th EC Conference RTD on Industrial Technologies. Proceedings. pp. 71 - 72. Brussels, 6 - 9 December 1994
- [FRA 05] Francotte B. *"Renforcement du quai Freycinet 11 du port de Dunkerque par immersion de laitiers d'aciérie Utilisation de la scorie LD en technique routière"*. ArcelorMittal report, Dunkerque. 2005.
- [GAR 92] García, J.; Sanjuán, E. *"Medida del grado de envejecimiento de escorias de acería"*. Revista Ingeniería Civil, nº83. 1992.
- [GEI 96] Geiseler, J. *"Use of steelworks slag in Europe"*. Waste Management Vol.16, Nrs. 1 - 3, pp.59 - 63. Great Britain, 1996.
- [GOM 09] Gomes da Silva, M. *"Aspectos técnicos e ambientais do uso de escória de aciaria"*. 2009. (<http://www.abmbrasil.com.br>).
- [GOT 07] Goto, S. *"Eco-materials made from industrial by-products and carbon dioxide"*. AIP Conference Proceedings, 898. Water dynamics, 111-118. 2007.
- [GUI 07] Li, G.; Wang, Z.; Wang, Ch.; Jia, Q. *"Property and application of inorganic high molecular weight flocculant made from waste residue of iron and steel industry"*. Zhongguo Zaozhi. 2007.
- [HEA 89] Heaton, B.S. *"Steelworks Slag Work Pavement Test Sections"*. Australian Road Reserach 19(2), páginas 145-154. 1989.
- [HEN 03] Hendrik van Oss, G. *"Slag-Iron and Steel"*. U.S geological survey minerals yearbook. 2003.
- [HOF 10] Hofstra U. *"Uitloging LD-Staalslak ArcelorMittal in Zeewater"*. INTRON Report A853720/R20100138d/UHo/NBe/SSi/ILa, Netherlands. 2010
- [HOP 93] Hopfenbeck, W. *"Dirección y marketing ecológicos: conceptos, instrumentos, ejemplos prácticos"*. Ediciones Deusto, Bilbao. 1993.

- [HU 06] Hu S.; He Y.; Lu L.; Ding Q. *“Effect of Fine Steel Slag Powder on the Early Hydratation Process of Portland Cement”*. Journal of Wuhan University of Technology, Vol 21, nº1, p 147-149, 2006.
- [HUI 05] Huijgen, W.J.J.; Comans, R.N.J.; Witkamp, G.J. *“Mineral CO<sub>2</sub> sequestration by steel slag carbonation”*. Environmental Science and technology, 29. 2005
- [IKE 07] Ikeda, T. *“SMI’s Pressurized-Vapour Aging Process of Steelmaking Slag,”*. SNJ press release nº07109. 2007.
- [IPT 06] Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Brazil. *“Utilisation de laitier d’aciérie LD et LD NT dans la fabrication du ciment”*. 2006
- [JIB 08] Jibing, X.; Zhenli, H.; Qaisar, M.; Dan, L.; Xiaoe, Y.; Ejazul, I. *“Phosphate removal from solution using steel slag through magnetic separation”*. Journal of Hazardous Materials, volumen 152 (1), páginas 211-215. 2008.
- [KAR 07] Karbowniczek, M.; Dziarmagowski, M. *“Investigations on non-metallic phases obtain from converter slag reduction process”*. Third Global Slag Conference, Istanbul, Turkey. November 2007.
- [KIM 06] Kim, E.; Hwang, H.; Yim, S. *“Phosphorus Removal Characteristics in Hydroxyapatite Crystallization Using Converter Slag”*. Journal of Environmental Science and Health Part A, volumen 41, páginas 2531–2545. 2006.
- [KOL 86] Kollar, J. *“Untersuchungen an LD-Schlacken, insbesondere im Hinblick auf die Verwertung in StraBenbau”*. Abschlussbericht FEhS. Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Eds. EUR 10308 DE. 1986.
- [LAM 08] Lam Dao, P.; Lecomte A.; Diliberto C.; Sommier M. *“Étude quantifiée de l’évolution volumique d’un laitier de convertisseurs à oxygène”*. XXVIe Rencontres Universitaires de Génie Civil. Nancy, 2008.
- [LAZ 04] Lázaro, J. I. *“Procedimiento para la fabricación de contrapesos de alta densidad”*. Número de patente: P200000235. 2004.
- [LEG 10] Legret M. *“Evaluation environnementale du Comportement d’un Laitier LD utilisé en Infrastructure Routière”*. Final report for the PRECODD/ANR program, 2010.

- [LES 07] Lesniak T. *“More clinker production, less CO2 generation”*. BMI Slag Symposium, 2007
- [LEW 03] Lewis, D. *“Construction of air-cooled blast furnace slag base courses”*. National Slag Association, MF 183-4. 2003.
- [LIU 07] Liu, H.; Sun, X.; Yin, C. *“Removal of phosphate by mesoporus ZrO<sub>2</sub>”*. Journal of Hazards Materials 151, páginas 616-622. 2007.
- [LOB 92] Ruiz de Lobera, J. *“Valorización de residuos y vertidos en la industria siderúrgica integral”*. Revista DYNA, nº9, páginas 50-53. Diciembre 1992 .
- [LOP 89] López, F A.; Medina F. *“Escorias LD: co-productos de la industria siderúrgica”*. C y E. 1989.
- [MAR 11] Marhual, N.P.; Pradhan N.; Mohanta N.C., Sukla L.B.; Mishra B.K. *“Dephosphorization of LD slag by phosphorus solubilising bacteria”*. International Biodeterioration & Biodegradation Volume 65, Issue 3, Pages 404–409. 2011.
- [MER] Merkel, T. *“Successful utilization of steel slags in Germany”*. FEhS, Duisburg, Germany”.
- [MER 06] Merkel, T. *“Luftgranulation von LD-Schlacke”*. FEhS Report nº13. 2006.
- [MER 07] Merkel, T. *“New field of application – Steel slags for railway tracks”*. 5th European Slag Conference, Luxembourg, 2007.
- [MFC 95] Guía de protección ambiental *“Material auxiliar para la identificación y evaluación de impactos ambientales”*. Ministerio Federal de Cooperación Económica y Desarrollo (BMZ). ISBN 3-528-02315-5.1995.
- [MIN 08] Ministerio de Fomento. *“Normativa del hormigón estructural”*. Legislación Española Real decreto 1247/2008. 2008.
- [MIY 09] Miayata Y.; Sato Y.; Shimizu S.; Oyamada K. *“Environment Improvement in the Sea Bottom by Steelmaking Slag”*. JFE technical report nº13. 2009.

- [MOH 77] Mohan K.; Glasser F.P. *"The thermal decomposition of  $Ca_3SiO_5$  at temperatures below 1250°C I. Pure C3S and the influence of excess CaO or  $Ca_2SiO_4$ "*. Cement and Concrete Research, Volume 7, Issue 1, p 1-7, 1977.
- [MON 91] Montgomery, D.G.; Wang, G. *"Preliminary laboratory study of steel slag for blended cement manufacture"*. Material Forum. Volumen 15, nº 4, páginas 374-82. 1991.
- [MON 99] Monshi A.; Kasiri Asgarani M. *"Producing Portland cement from iron and steel slags and limestone"*. Cement and Concrete Research, nº29, p 1373-1377, 1999
- [MOR 97] Morishita, S.; Kiode, H.; Komai, K. *"The development of the new aging process of steel-making slag"*. SEASI Quarterly (Malaysia). Vol. 26, nº 1, páginas 37-48. 1997.
- [MOT 01] Motz, M.; Geiseler, J. *"Products of steel slags, an opportunity to save natural resources"*. Waste Management (Oxford, U.K.) 21(3), Páginas 285-293. 2001.
- [MUR 97] Murphy J.N.; Meadowcroft T.R.; Barr P.V. *"Enhancement of the cementitious properties of steelmaking slag"*. Canadian Metallurgical Quarterly, vol.36, nº5, p 315-331, 1997
- [MWET 95] Ministère Wallon de l'Équipement et des Transports, Belgium. *"Utilisation des matériaux de réemploi dans les travaux routiers"*. Circulaire AWAI/178-95/150 du 10.07.1995.
- [NAG 89] Nagao, Y. et al. *"Development of New Pavement Base Course Material Using High Proportion of Steelmaking Slag Properly Combined with Air-Cooled and Granulated Blast Furnace Slags"*. Nippon Steel Technical Report N°43, páginas 54-60. 1989.
- [NAT 09] National Slag Association *"Steel slag. A premier construction aggregate"*. 2009. (<http://www.nationalslag.org/slagdocs.htm>).
- [NSA 96] Nippon Slag Association: *"Properties and effective uses of iron and steel slags"*. 1996.

- [NUG 98] Nugumanov, R.F. et al. *"Use of converter slag in sinter and pig iron production"*. Metallurgist. 1998.
- [OH 01] OH et al. *"Method for treating wastewater with powders of slag generated from steel making process"*. International Application n°: PCT/KR2000/000701. 2001
- [OKU 93] Okumura, H. *"Recycling of iron and steelmaking slags in Japan"*. In First International Conference on Processing Materials for Properties, pág.803 -806. Warrendale, PA. 1993.
- [OLI 02] Oliveira da Silvera N.; Meloe Silva M.V.A.; Agrizzi E.J.; Fernandes de Lana M.; Da Silva E.A.; Lacourt de Mendoca R. *"Acerita - Steel slag with expansion potential reduced"*. International Steelmaking Conference, Paris, 2002.
- [OLM 08] Del Olmo Roales, A. *"Desarrollo Sostenible en la utilización de materias primas"*. ArcelorMittal España, Dirección de Medio Ambiente. Noviembre 2008.
- [OLY 05] Olympo Lima Raposo, C. *"Estudio experimental de compactación y expansión de una escoria de acería LD para uso en pavimentación"*. Programa de postgrado en ingeniería civil. Universidad Federal del Espíritu Santo. 2005.
- [OYA 09] Oyamada K.; Watanabe K.; Okamoto M.; Iwata I. *"Reproduction Technology of Coral Reefs Using "MARINE BLOCK®"*. JFE technical report n°13. 2009.
- [PAN 01] Panontin M.; Bertoglio M. *"Procedimiento e instalación para la fabricación de productos mediante la recuperación de materiales de desecho con un peso específico elevado, particularmente contrapesos para lavadoras y similares, y productos así obtenidos"*. Número de patente: ES2153921 (T3). 2001.
- [PIN 01] Pinheiro, R. *"Caracterização do fator expansão de uma escória de aciaria em diferentes processos de cura para uso em pavimentação"*. Viçosa Minas Gerais, Brasil. 2001.
- [PIR 82] Piret, J., Lesgardeur, A., Delmarcelle, A. *"Utilisation de la scorie LD en construction routière"*. Rapport final CRM. Commission des Communautés Européennes, Eds. EUR 7631 FR. 1982.

- [PIR 88] Piret, J.; Willemijns, K.; Lete, E.; Chavet, J. *“Recherche pour une meilleure valorisation du laitier de haut fourneau et de la scorie LD”*. “Partie B: Développement d’une technique permettant de mieux connaître la stabilité volumique de la scorie LD. Partim: Action de la chaux libre sur le gonflement de la scorie LD. Effect du vieillissement”. Rapport final. Commission des Communautés Européennes Eds. EUR 11750 FR. Luxemburgo 1988
- [POU 02] Poupardin, V.M.; Sorrentino, F. *“Method for oxidizing treatment of steel plant slag to obtain cement”*. Issued patent N°: 6946014. 2002.
- [PRO 07] Prost L.; Grisvard C. *“CR Visite Holderbank ATZ-Evus”*. Internal report. Ugine, June 2007.
- [RAM] Ramalho R.S. *“Tratamiento de aguas residuales”*. Faculty of Science and Engineering, Laval University, Quebec, Canada. Editorial Reverté, S.A.
- [RAY 07] Rayssac E.; Auriol J.C.; Deneele D.; de Larrard F.; Ledee V.; Platret G. *“Valorisation de laitiers d’aciérie LD pour les infrastructures routières”*. LCPC Internal report for CTPL, 2007.
- [RUB 91] Rubio, A. R. y Carretero, J. G. *“La aplicación de las escoras de acería en Carreteras”*. Ingeniería Civil (80): 5-9. (1991).
- [SAD] SADIM: Sociedad Anónima De Investigaciones Metalúrgicas. <http://www.sadim-asturias.com/castellano/empresa.html>.
- [SAD 10] Sadlier, M. *“Geosintéticos en el tratamiento de aguas residuales”*. Sociedad Internacional de Geosintéticos. 2010.
- [SAL 00] Salyoncu, S. *“Slag-iron and steel”*. National Slag Association. 2000.
- [SAL 05] Sala, L. *“Diseño de reactores a escala de laboratorio para el estudio de secuestro de CO<sub>2</sub> por carbonatación de minerales de magnesio”*. Universidad Politécnica de Cataluña. Tesis de Master. 2005.
- [SCH 01] Schrey, H.; Kuehn, H.; Geiseler, J.; Drissen, P. *“Improvement of steel slag’s quality by injection treatment”*. Journées Sidérurgiques Internationales, Paris. 2001.

- [SEO 07] Seo, S. *"A convertor slag stabilization in Posco"*. 3rd Global Slag Conference, Istanbul. 2007
- [SER 86] Sersale, R. *"A study on the utilization of an Italian steel slag"*. 8º Congresso internacional de química do cimento. Anais. Rio de Janeiro. Volumen nº2, páginas 194-98. 1986.
- [SGT 02] Secretaria General Técnica *"Catalogo de Residuos utilizados en Construcción"*. Ministerio de Medio Ambiente. 2002.
- [SMY 02] Smyth, D.; Blowes, D.; Ptacek, C.; Baker, M.; Ford, G.; Foss, S. *"Removal of Phosphate and Waterborne Pathogens From Wastewater Effluent Using Permeable Reactive Materials"*. Proceedings of 55th Canadian Geotechnical and 3rd Joint IAH-CNC and GCS Ground Water Specialty Conferences. Published by the Southern Ontario Section of the Canadian Geotechnical Society. 1123 -1127. Octubre 2002.
- [SRI 06] Srinivasa, A.; Pradham, R.K.; Chandra, S. *"Utilization of Basic Oxygen Furnace slag in the production of a hydraulic cement binder"*. Int. J. Miner. Process., nº79, páginas 98-105. 2006
- [STE 03] Steuch H.E.; Wiedenhof C.T. *"Method and apparatus for using metallurgical slag in cement clíinker production"*. US 2003205175, 2003.
- [STO 05] Stolaroff, J.K.; Lowry, G.V.; Keith, D.W. *"Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration"*. Energy Conversion and Management, volumen 46, páginas 687–699. 2005.
- [SUN 93] Sun S.; Wang J.; Zhu G.; Li Y. *"Steel slag cement"*. Conference on Pretreatment and Reclamation of Dust Sludges and Scales in Steel Plants, Ontario, Canada, 1993
- [SUN 10] Sungkil P.; Gun-Mok S.; Hyung-Suek K.; Kwang-Seok P. *"Response to Coastal Climate Change by Steelmaking Slag"*. Waste recovery in iron and steelmaking processes Congress. The Institute of Materials, Minerals and Mining, London, UK. 13-14 December 2010.

- [TAK 02] Takahashi T.; Yabuta K. *“New Application of Iron and Steelmaking Slag”*. NKK Technical Report, Journal Code: F0229A, ISSN: 0915-0536, volumen nº 178, páginas 43-48. 2002.
- [TEI 07] Teir, S.; Eloneva, S.; Fogelholm, C.J.; Zevenhoven, R. *“Dissolution of steelmaking slags in acetic acid for precipitated calcium carbonate production”*. Energy 32 (4), 528-539. 2007.
- [THOM 83] Thomas, G.H. *“Investigations on LD slag with particular reference to its use for road construction”*. Final report British Steel Corporation. Commission of the European Communities, Eds. EUR 8622 EN. 1983.
- [TSI 08] Tsivilis S.; Tsakiridis P.E.; Papadimitriou G.D.; Koroneos C. *“Utilization of steel slag for Portland cement clinker production”*. Journal of Hazardous Materials, nº152, p 805- 811, 2008
- [TVR 05] Cementera Tudela Veguin *“Estudio de las escorias residuales de acería para crudo de cementos u otro usos”*. Tudela Veguin Report, 2005.
- [ULI 06] Uliana de Oliveira, F. *“Análisis de tres métodos de ensayo para la determinación del potencial de expansión de escoria de acería para uso en pavimentación”*. Universidade Federal do Espírito Santo. 2006.
- [USG 11] USGS, y ANEFA *“Mineral Commodity Summaries 2011”*.
- [VAL 02] Vallet, B.; Comeau, Y.; Bouvrette, J.; Parent, S. *“Dephosphatation de l’eau par des scories d’aciérie”*. Biodôme de Montreal. Canadá, 2002.
- [VER 06] Verschoor A.J., Lijzen J.P.A., Van den Broek H.H., Cleven R.F.M.J., Comans R.N.J., Dijkstra J.J. & Vermij P.H.M. *“Kritische emissiewaarden voor bouwstoffen Milieuhygiënische onderbouwing en consequenties voor bouwmaterialen”*. RIVM rapport 711701043, Bilthoven, 2006.
- [WAN 83] Wang Y.J.; Li D.L. *“The Steel Slag Blended Cement”*. Silicates Industriels, nº6, p 121-126, 1983.
- [WAT 02] Watson R.C. *“Method for manufacturing cement using a raw material mix including finely ground steel slag”*. Texas Industries Inc., US 6491751, 2002.

- 
- [WIN 98] Wintenborn J.L.; Green J.J. *"Steelmaking slags, a safe and valuable product"*. National Slag Association Report, 1998.
- [WU 99] Wu X.; Zhu H.; Hou X.; Li H. *"Study on steel slag and fly ash composite Portland cement"*. Cement and Concrete Research, Vol 29, n<sup>o</sup>7, p 1103- 11 06, 1999.
- [XIA 06] Wang X. *"Steel Slag as an Iron Fertilizer for Corn Growth and Soil Improvement in a Pot Experiment"*. College of Life Sciences, Nanjing Agricultural University, Department of Biology, Zhoukou Normal College. 2006.
- [YAK 10] Yakushev, E.V. et al. *"Use of products from the processing of metallurgical slags in sinter production"*. Metallurgist. 2010.
- [YER 06] Yerihezon, L. *"Verfahren und Vorrichtung zur Granulation flüssiger Schlacken"*. Patent C21B 3/06. 2006.
- [YOU 95] Young R.D. *"Method and apparatus for using steel slag in cement clinker production"*. Texas Industries Inc., US 5421880, 1995.

## Referencias de Normas

- NLT-361 "Determinación del grado de envejecimiento en escorias de acería". Centro de Estudios de Carreteras. CEDEX. Ministerio de Fomento. Madrid, 1991.
- UNE 103103:1994 "Determinación del límite líquido de un suelo por el método del aparato de casagrande". Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Madrid, 1994.
- UNE 103104:1994 "Determinación del límite plástico de un suelo.". Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Madrid, 1994.
- UNE 146509 EX:1999 "Determinación de la reactividad potencial de los áridos con los alcalinos. Método de los prismas de hormigón" Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Madrid, 1999.
- UNE 67028 EX:1997 "Ladrillos cerámicos de arcilla cocida. Ensayo de heladicidad". Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Madrid, 1999.
- UNE 67029 EX 1995 "Eflorescencias" Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Madrid, 1995.
- UNE 67036:1999 "Expansión por humedad". Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Madrid, 1999.
- UNE 67039:1993EX "Productos cerámicos de arcilla cocida. Determinación de inclusiones calcáreas.". Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Madrid, 1993.
- UNE 7133:1958 "Determinación de terrones de arcilla en áridos para la fabricación de morteros y hormigones". Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Madrid, 1997.
- UNE EN 772-1:2002 "Resistencia mecánica". Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Madrid, 1958.

- UNE EN 772-11:2001 “Métodos de ensayo de piezas para fábrica de albañilería. Parte 11: Determinación de la absorción de agua por capilaridad de piezas para fábrica de albañilería de hormigón, hormigón celular curado en autoclave, piedra artificial y piedra natural, y de la tasa de absorción de agua inicial de las piezas de arcilla cocida para fábrica de albañilería”. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Madrid, 2001.
- UNE EN 993-1:1996 “Métodos de ensayo para productos refractarios conformados densos. Parte 1: Determinación de la densidad aparente, de la porosidad abierta y de la porosidad total”. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Madrid, 1996.
- UNE-EN 1097-2:2010 “Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y físicas de los áridos. Parte 2: Métodos para la determinación de la resistencia a la fragmentación.”Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Madrid, 1997.
- UNE-EN 1097-6:2001 “Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y físicas de los áridos. Parte 6: Determinación de la densidad de partículas y la absorción de agua”. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Madrid, 1997.
- UNE-EN 12620:2003 “Áridos para hormigones”. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid, 2003.
- UNE-EN 1367-2:2010 “Ensayos para determinar las propiedades térmicas y de alteración de los áridos. Parte 2: Ensayo de sulfato de magnesio”. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Madrid, 2010.
- UNE-EN 1744-1:2010 “Ensayos para determinar las propiedades químicas de los áridos. Parte 1: Análisis químico.”. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Madrid, 2010.
- Apartado 7: Cloruros.
  - Apartado 12: Sulfatos solubles
  - Apartado 11: Compuestos totales de azufre.
  - Apartado 15.1: Materia orgánica.
  - Apartado 7: Partículas ligeras 1.
  - Apartado 18: Cal libre escorias

- UNE-EN 933- 1:1998 “Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos, Parte 1: Determinación de la granulometría de las partículas”. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Madrid, 1998.
- UNE-EN 933-3:1997 “Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos, Parte 3: Determinación del índice de lajas”. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Madrid, 1997.
- UNE-EN 933-8:2000 “Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos, Parte 8: Ensayo del equivalente de arena”. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Madrid, 2000.
- UNE-EN 12457-1:  
2003 “Caracterización de residuos, lixiviación, ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos”. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Madrid, 2003
- RP 34.14 “Reglamento particular de la marca AENOR para piezas de arcilla cocida para fábricas a revestir” Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Madrid, 2009