

ADDING VALUE TO MINERAL WASTE: NEW ECO-PRODUCTS BASED ON RECOVERY MINERAL WASTE IN THE REFRACTORY INDUSTRY.

Margarita Álvarez*, Olga Burgos-Montes, Refractarios ALFRAN S.A., Spain
Rodolfo Santelli, Refractarios ALFRAN MEXICO S.A. de C.V., México
Sandra Martínez-Chaparro, Miguel A. Rodríguez, Antonio H. De Aza, Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Spain
[*mam@alfran.com](mailto:mam@alfran.com)

RESUMEN / ABSTRACT

The golden age of economies has been based on a linear consumption model that consists of extracting raw materials, manufacturing the products and discarding them once their function has been fulfilled. A new business paradigm is the development of a sustainable model, extending the useful life and minimizing the consumption and waste generation. Refractory industry, whose raw materials are strategic and involve a large exploitation of highly geopolitically concentrated natural resources, must focus on the circular economy model.

Alfran, with ICV-CSIC, is developing advanced research that allows generating new knowledge for recovery of industrial waste as secondary raw materials. The application of this knowledge leads to high-value ecological products, entailing significant environmental improvements: reduction of CO₂ emissions and energy and virgin raw materials consumption.

The creation of circular economy loops that impact the sustainability of all the links in the chain value is a collaborative model for consumers and producers.

INTRODUCCIÓN

El cambio climático y sus consecuencias son hoy en día una realidad. La temperatura del planeta ha aumentado más de 1°C en el último siglo y las previsiones marcan una tendencia de aumento de 2.7°C en 2030. La cada vez más frecuente aparición de desastres naturales¹ que conlleva el impacto del cambio climático afecta a todos los aspectos de la vida actual con desiguales consecuencias, aumentando la vulnerabilidad de los grupos de población más críticos². Se

admite como necesaria la reducción del 55% de las emisiones a nivel mundial para paliar el efecto térmico, y mantener el aumento en 1.5°C. Desde el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) se han definido 5 vías claves de actuación³: reducción del empleo de combustibles fósiles, empleo de energía renovable, captura y almacenamiento de CO₂, ciudades verdes y economía circular.

La economía circular es un sistema económico que reemplaza el concepto de "fin de la vida útil" por los de Reducción, Reutilización, Reciclaje y Recuperación de materiales en los procesos de producción/distribución y consumo, siendo la alternativa al modelo económico lineal⁴. Intenta preservar el valor inherente de los productos y sus componentes, con el objetivo de maximizar el número de fases de uso consecutivas y el tiempo de uso en cada una de ellas⁵. Opera tanto a nivel micro (productos, empresas, consumidores), nivel meso (parques eco-industriales) como a nivel macro (ciudad, región, nación y más allá), con el objetivo de lograr el desarrollo sostenible, creando calidad ambiental, prosperidad económica y equidad social.

Dentro de la economía circular, la simbiosis industrial emplea una perspectiva inter-organizacional para buscar enlaces entre la producción de residuos de una "empresa A" con la entrada de materiales en otra "empresa B", gracias a la cooperación mediante el intercambio de recursos e información. Se involucra pues, a diversas organizaciones en una red que fomente la eco-innovación y el cambio cultural sostenible a largo plazo produciendo un beneficio mutuo⁶

En el marco de la industria refractaria, el desarrollo de proyectos de investigación dentro de la simbiosis industrial es cada día mayor, siendo uno de sus focos la obtención de alternativas a materias primas vírgenes, reduciendo los vertidos y la huella de carbono asociada.

El óxido de magnesio es una de las materias primas fundamentales en la producción de refractarios básicos, y su uso supone una emisión anual superior a 30 millones de toneladas de CO₂, incluyendo las debidas a su calcinación, procesamiento y transporte. Por ello, el empleo de residuos o subproductos que palien estas emisiones supondría una contribución importante al freno de las emisiones de CO₂ de la industria refractaria.

Con este objeto, Refractarios ALFRAN en colaboración con el ICV-CSIC, aborda el uso, de un subproducto proveniente de la calcinación de la magnesia, PC-8, de la planta de Zubiri, España,

de la empresa MAGNESITAS NAVARRA, como precursor de espinela ($MgAl_2O_4$), producto sintético cuyo uso está altamente justificado por sus propiedades en diversos sectores.

CARACTERIZACIÓN DEL PC-8

En el siguiente apartado se recoge la caracterización del co-producto residual, denominado PC-8, procedente del polvo de los ciclones y filtro de los hornos de fabricación de magnesia, MgO.

La **Tabla 1** recoge los resultados del **Análisis Químico** realizados mediante Fluorescencia de Rayos X, FRX, después de la calcinación a $1000^\circ C$ durante 2 h.

Tabla 1. Análisis Químico PC-8

| PC-8 | MgO | CaO | SO ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | Cl | MnO | Pérdida 1000°C |
|-------|-------------|-----|-----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|------|------|----------------|
| (% p) | 57.5 | 7.9 | 5.86 | 3.27 | 2.35 | 1.00 | 0.46 | 0.34 | 0.23 | 0.17 | 20.8 |

La composición mineralógica se determinó mediante Difracción de Rayos X, DRX. Se registró el intervalo entre 2° y 70° de 2θ . En la **Figura 1** se muestra un Zoom (20° - 70° 2θ) con la correspondiente identificación de fases y en la **Tabla 2** una estimación semicuantitativa.

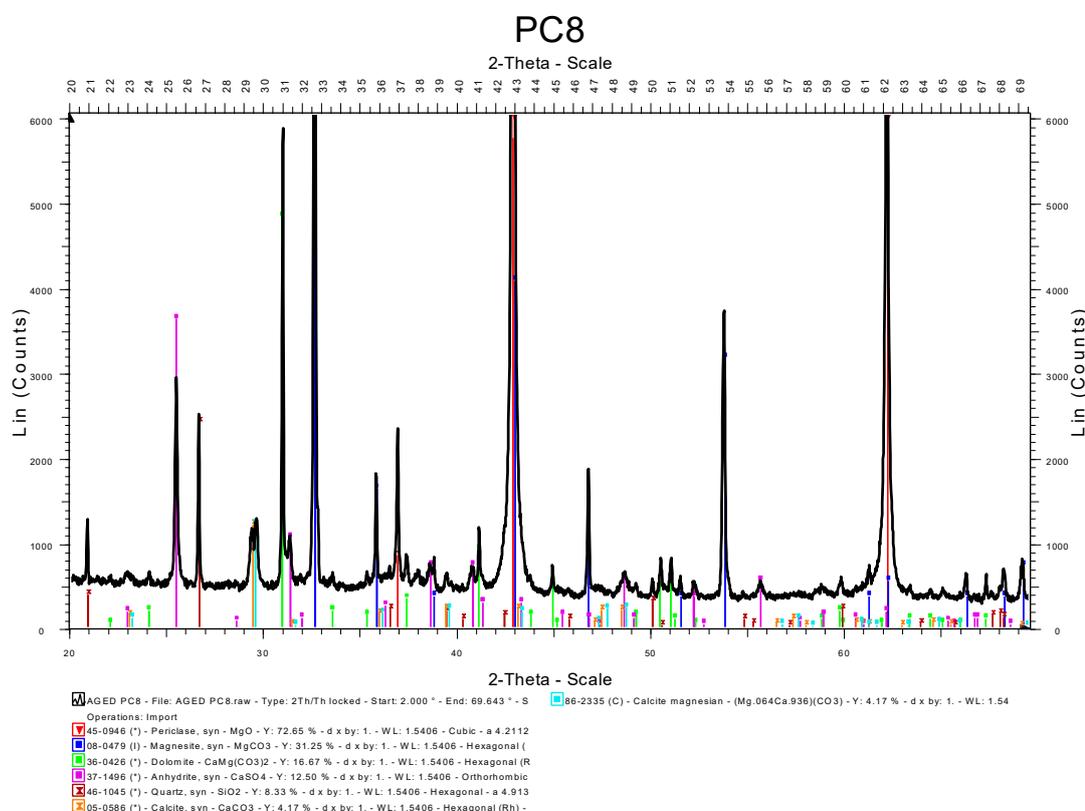


FIGURA 1. DRX PC8. Zoom (20° - 70° 2θ). Fases identificadas: Periclase MgO, Magnesita $MgCO_3$, Dolomita $CaMg(CO_3)_2$, Anhidrita $CaSO_4$, Cuarzo SiO_2 y Calcita $CaCO_3$.

Tabla 2. Composición mineralógica PC-8

| Composición mineralógica | Periclasa MgO | Magnesita MgCO ₃ | Dolomita CaMg(CO ₃) ₂ | Anhidrita CaSO ₄ | Cuarzo SiO ₂ | Calcita CaCO ₃ |
|--------------------------|---------------|-----------------------------|--|-----------------------------|-------------------------|---------------------------|
| PC8 | *** | *** | ** | ** | * | * |

La refractariedad del co-producto PC-8 se comprobó mediante un ensayo de Microscopía de Calefacción, el cual se recoge en la **Figura 2**. La muestra de PC8 no muestra signos de presencia de fase líquida en todo el ensayo, cuya temperatura final son 1500°C. Tal y como se aprecia en la representación la variación del área de la muestra con la temperatura (línea negra), la muestra de polvo prensado de PC8, utilizada para el ensayo, simplemente muestra una sinterización de los granos de polvo por efecto de la temperatura.

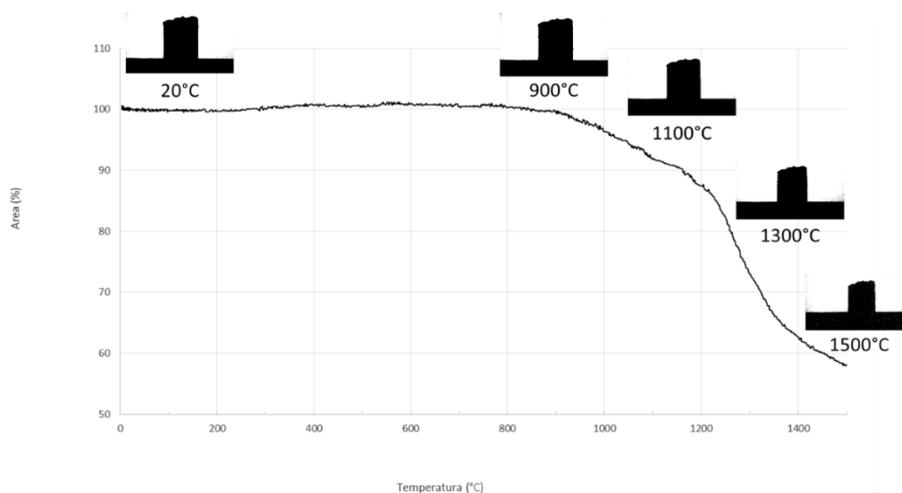


FIGURA 2. Ensayo de Microscopía de Calefacción a 10°C/min hasta 1500°C. Muestra PC8.

Para valorar esta refractariedad se simplificó la composición del PC-8 asumiendo que el azufre a alta temperatura se pierde por volatilización. Adicionalmente, se sumó el contenido de Al₂O₃ y el Fe₂O₃, ya que tienen un efecto afín en la formación de espinela, obteniendo un valor próximo al 4%. Una vez hecho esto, se recurrió a la sección del plano con un contenido de un 5% en peso de Al₂O₃ del sistema cuaternario CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ reportada en la bibliografía⁷.

En la **Figura 3** se sitúa sobre dicha sección la composición simplificada de la muestra PC8. Del análisis de esta figura se puede inferir que su composición está localizada sobre una isoterma próxima a 2675°C. Esta alta refractariedad de la composición, teniendo sólo presentes los óxidos mayoritarios (CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃), puede ser sensiblemente rebajada por la influencia de

minoritarios y posibles impurezas.

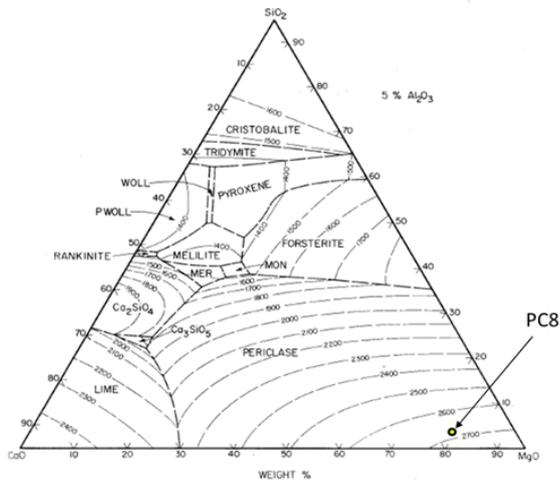


FIGURA 3. Sección del plano con un contenido de un 5% en peso de Al_2O_3 del sistema cuaternario $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ según E.F. Osborn *et al*⁷. En ella se ha localizado la composición simplificada de la composición PC8 (punto amarillo).

ESTUDIO TEÓRICO DE FORMACIÓN DE ESPINELA $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ USANDO PC-8

Para valorar la posibilidad de la utilización de PC-8 en la formación “in-situ” de espinelas⁸ (MgAl_2O_4) mediante la reacción con Al_2O_3 en la matriz de hormigones, se estudió su localización sobre el diagrama $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, ya que el CaO es la principal impureza, y al considerar y comprobar que el SO_3 detectado se elimina durante el tratamiento térmico.

Para representar la composición de PC-8 en el diagrama $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ se recurre a una simplificación mediante suma del Al_2O_3 y el Fe_2O_3 , efecto afín en la formación de espinela, obviando el contenido en SiO_2 en esta primera aproximación al problema. Ver **Figura 4**.

Del análisis de esta figura se puede inferir que su composición está localizada, como es lógico, en campo primario de cristalización de periclase (MgO). Si todo el MgO presente en la muestra PC-8 reaccionara con Al_2O_3 en la matriz del hormigón para formar espinela (MgAl_2O_4) su composición se desplazaría hacia el punto rojo de la **Figura 5**, donde se han representado las compatibilidades en estado sólido de dicho diagrama. Si se llegara al equilibrio, aparte de espinela (MgAl_2O_4) sería esperable la presencia de di-aluminato y hexa-aluminato cálcico (CA_2 y CA_6).

Esto nos dan una idea aproximada de las posibles reacciones y fases que se podrían esperar en la matriz de hormigones con PC8 y Al_2O_3 , así como de la viabilidad de formar espinela “in-situ”.

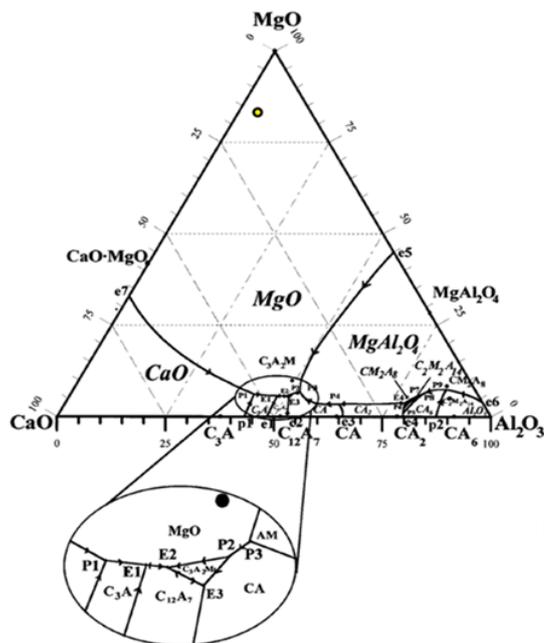


FIGURA 4. Diagrama de equilibrio de fases del sistema ternario CaO-MgO-Al₂O₃ en % en peso según A.H. DeAza et al.^{9,10}.

Se ha localizado la composición simplificada de la muestra PC-8 (punto amarillo).

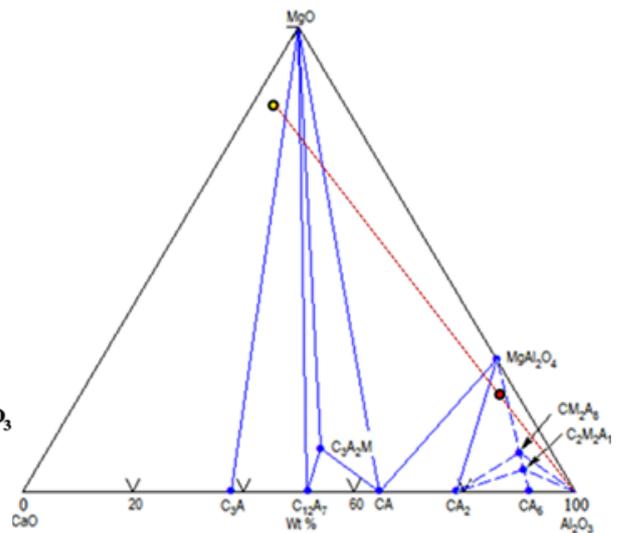


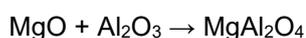
FIGURA 5. Diagrama de equilibrio de fases del sistema ternario CaO-MgO-Al₂O₃ en % en peso según A.H. DeAza et al.^{9,10}, donde se han representado las compatibilidades en estado sólido. Se ha localizado la composición simplificada de la muestra PC-8 (punto amarillo) y su localización tras reaccionar con Al₂O₃ (punto rojo).

Por otro lado, el efecto positivo esperable de alguno de los minoritarios detectados será la generación de mayor número de centros activos en el PC-8 durante las descomposiciones de especies carbonatadas o compuestos de azufre, que incrementarán la reactividad de los óxidos resultantes, así como la generación de huecos (porosidad), que paliará en parte la dilatación resultante de la formación expansiva de espinela⁸.

Tras valorar positivamente la viabilidad de esta síntesis, se decidió realizar un estudio experimental de la formación “in-situ” de espinelas (MgAl₂O₄) con PC-8 como fuente de MgO.

DISEÑO Y PREPARACIÓN DE LA FORMULACIÓN PC-8 - Al₂O₃

El diseño de la composición PC-8 – Al₂O₃ se ha basado en los resultados del análisis químico del PC-8 y, por tanto, teniendo en cuenta las siguientes reacciones como más probables, que pueden competir entre ellas por el Al₂O₃:



Formación de espinela (MA)

$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaAl}_2\text{O}_4$ Formación de mono-aluminato cálcico (CA)

$\text{CaAl}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaAl}_4\text{O}_7$ Formación de di-aluminato cálcico (CA₂)

$\text{CaAl}_4\text{O}_7 + 4\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ Formación de hexa-aluminato cálcico (CA₆)

En el equilibrio, por tanto, es esperable encontrar di- y hexa-aluminato de calcio además de espinela, de acuerdo al diagrama CaO-Al₂O₃-MgO (**Figura 5**).

Por ello, se realizaron los cálculos termodinámicos apropiados para representar la variación de ΔG en función de la temperatura para estas reacciones. **Figura 6**.

Del cálculo de las energías libres, ΔG , de formación de las distintas fases, **Figura 6**, se puede observar que el CA es la fase con menor energía de formación en todo el rango de temperatura calculado, y, en principio, ha de formarse en primer lugar, seguida de la espinela, MgAl₂O₄. El CA₂, al tener mayor energía libre de formación a baja temperatura, es la menos favorable de las tres y, por tanto, se obtendrá tras la formación de las dos primeras, y en competencia con la espinela, al aumentar la temperatura. Una vez formado el CA₂, la formación de CA₆ es muy favorable.

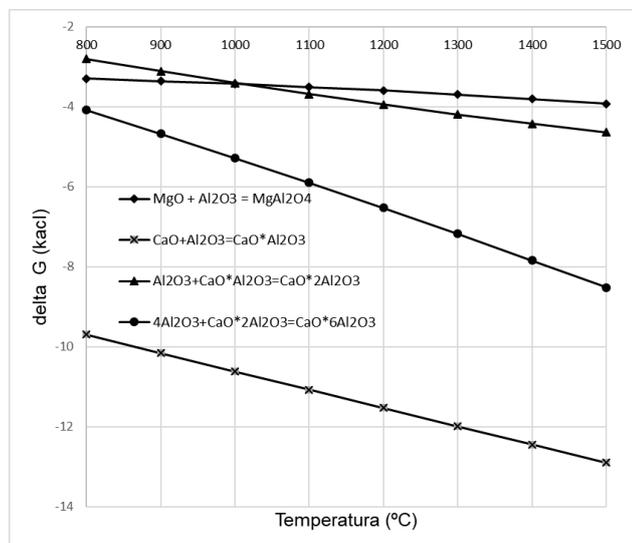


Figura 6. Cálculo de ΔG para las reacciones de formación indicadas en función de la temperatura. Base de datos HSC¹¹.

En base a este estudio, se decidió agregar un exceso de Al₂O₃ para asegurar un máximo de reacción con el MgO presente. La cantidad de exceso se calculó basada en estas dos posibles reacciones: $\text{CaO} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaAl}_4\text{O}_7$ y $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$, preparándose una composición PC-8 36.48 % - Al₂O₃ 63.52 % en peso. La alúmina empleada fue CT-3000-SG (Alcoa, Pittsburgh, PA). Dicha formulación, preparada mediante homogenización y prensado, fue sometida a tratamientos térmicos de 2 horas a 1300, 1400 y 1500 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio mediante DRX de las muestras tratadas térmicamente durante 2 horas puso de manifiesto la composición mineralógica de las mismas. A 1300° C se observa la presencia de magnesia y alúmina sin reaccionar aun a las 2 horas. A 1400° C se observa todavía dicha presencia, aunque en menor proporción. En la muestra tratada finalmente a 1500° C, ya no se observa dicha presencia (**Figura 7**), observándose que, además de la $MgAl_2O_4$ (fase mayoritaria) se han formado, en menor cantidad, CA_2 y CA_6 . Adicionalmente, se detecta una pequeña cantidad de C_2AS ($Ca_2Al_2SiO_7$ gehlenita) debido a la presencia también de SiO_2 en el PC-8. Estas fases y su proporcionalidad confirman la validez del estudio teórico previo realizado.

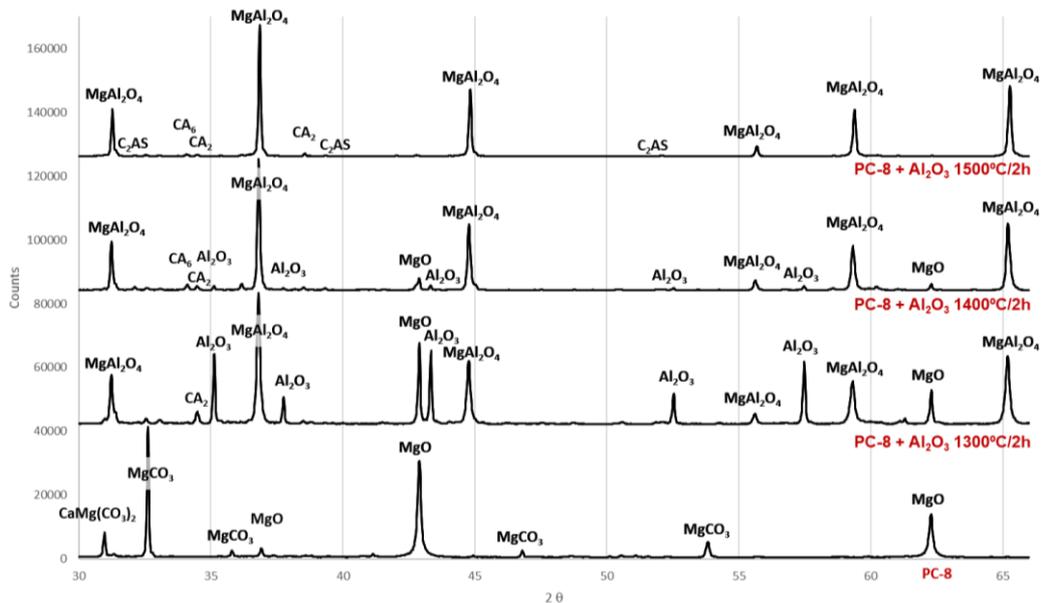


Figura 7. Comparativa de los registros de DRX. Muestras PC-8 y PC-8 / Al_2O_3 a 1300, 1400 y 1500° C/2h.

La **Tabla 3** recoge una estimación semicuantitativa de dicha presencia de fases en los distintos tratamientos térmicos.

El estudio realizado mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) con Microanálisis por Energías Dispersivas de Rayos X (EDX) confirmó la presencia de las fases descritas, así como la buena morfología de los cristales de espinela formados.

En la **Figura 8** y en la **Figura 9** se recogen unas imágenes de la superficie de fractura de la muestra tratada a 1500° C, mostrando cristales de $MgAl_2O_4$ y CA_6 , así como sus microanálisis.

Tabla 3. Composición mineralógica de PC8 y mezcla con alúmina comercial a diferentes temperaturas

| Composición mineralógica | PC-8 | PC-8 / Al ₂ O ₃ | | |
|---|------|---------------------------------------|------------|------------|
| | | 1300°C 2h. | 1400°C 2h. | 1500°C 2h. |
| Periclasa (MgO) | *** | ** | * | - |
| Magnesita (MgCO ₃) | *** | - | - | - |
| Dolomita (CaMg(CO ₃) ₂) | ** | - | - | - |
| Anhidrita (CaSO ₄) | ** | - | - | - |
| Cuarzo (SiO ₂) | * | - | - | - |
| Calcita (CaCO ₃) | * | - | - | - |
| Espinel (MgAl₂O₄) | - | *** | **** | **** |
| Gehlenita (Ca ₂ Al ₂ SiO ₇) | - | * | * | * |
| Grossita (CaAl ₄ O ₇ /CaO·2Al ₂ O ₃) | - | ** | ** | * |
| Hibonita-5H (CaAl ₁₂ O ₁₉) | - | * | ** | ** |
| Corindón – alpha (Al ₂ O ₃) | - | ** | * | - |

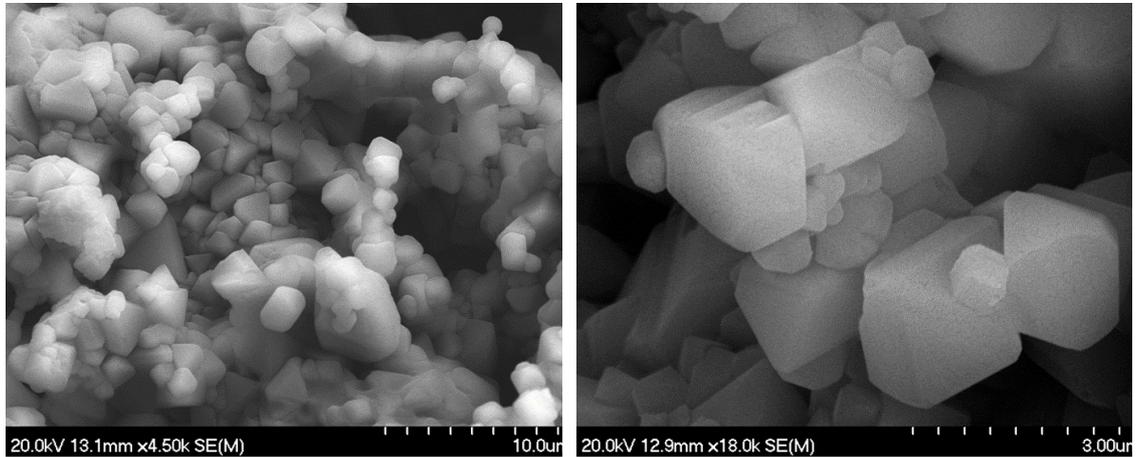


Figura 8. PC-8 / Al₂O₃ a 1500° C/2h. FE-SEM / EDX. Cristales de MgAl₂O₄. Microanálisis EDX: MgO: 26±1; Al₂O₃: 72.6±0.8; CaO: 0.5±0.4; Fe₂O₃: 0.9±0.4 (%peso). Espinela estequiométrica teórica: MgO: 28.33, Al₂O₃ 71.67 (%peso).

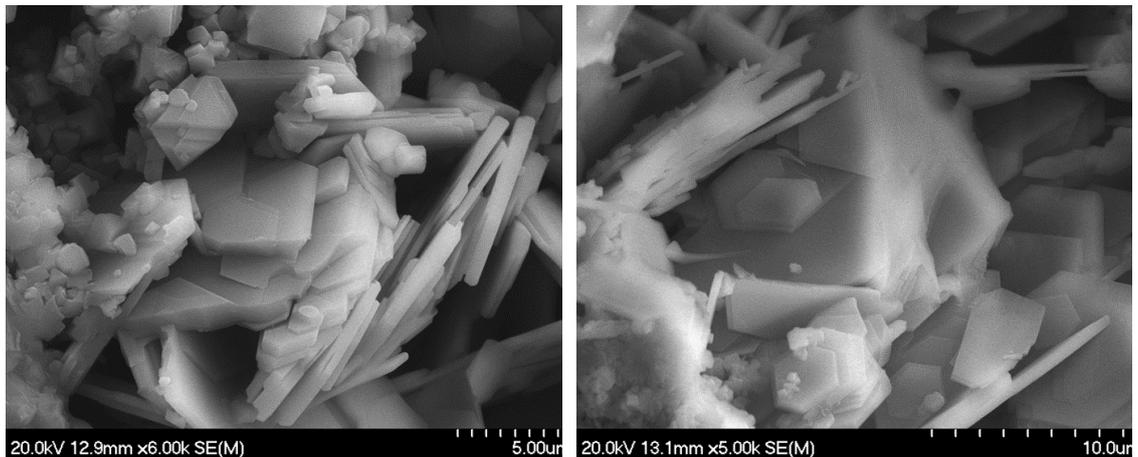


Figura 9. PC-8 / Al₂O₃ a 1500° C/2h. FE-SEM / EDX. Cristales de CA₆. Microanálisis EDX: CaO: 6.4±0.7; Al₂O₃: 91±2; MgO: 2±1; Fe₂O₃: 0.7±0.1 (%peso). CA₆ estequiométrico: CaO: 8.40, Al₂O₃ 91.60 (%peso).

Actualmente, y en base a este estudio, se están formulando matrices de hormigones con el empleo de PC-8 como fuente de MgO para generación de espinela “in situ”.

CONCLUSIONES

Se ha demostrado, tanto teórica como experimentalmente, la viabilidad del empleo de un co-producto residual (PC-8) procedente del polvo de los ciclones y filtro de los hornos de fabricación de magnesia para su empleo en la matriz de hormigones en la generación de espinela “in-situ”.

Actualmente, y en base a este estudio, REFRACTARIOS ALFRAN S.A. está formulando matrices de hormigones con el empleo de PC-8 para generación de espinela “in situ”, como vía alternativa al empleo de materias primas vírgenes, para su uso en revestimientos refractarios en acero.

Con esta vía, empleando un co-producto residual, se evitará la emisión de CO₂ a la atmosfera, generando una disminución de vertidos en un ejemplo de simbiosis industrial, haciendo viable la fabricación de productos refractarios de alto valor añadido a partir de subproductos industriales, lo que permite integrar la economía circular en la industria refractaria con garantías.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto está cofinanciado por CDTI y la Unión Europea (Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) 2014-2020 – “Programa Operativo Plurirregional de España”) a través del Programa "Misiones CDTI", en el marco del Programa Estatal de Liderazgo Empresarial en I+D+i del Plan Estatal de Investigación Científica y Técnica y de Innovación 2017-2020.

¹ <https://www.noaa.gov/>

² <https://www.noaa.gov/> - Informe sobre la Brecha de Emisiones 2020. UNEP

³ <https://www.ipcc.ch/sr15/> - Global Warming of 1.5 °C

⁴ J. Kirchherr, D. Reike, M. Hekkert. Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions. *Resources, Conservation and Recycling* 127 (2017) 221-232.

⁵ U. Awan, R. Sroufe, M. Shahbaz. Industry 4.0 and the circular economy: A literature review and recommendations for future research. *Business Strategy and the Environment*, 30-4 (2021) 2038-2060.

⁶ (Z. Yeo, D. Masi, J. S. C Low, et al. Tools for promoting industrial symbiosis: A systematic review. *Journal of Industrial Ecology*. 23-5 (2019) 1087-110.

⁷ Osborn, E.F., DeVries, R.C., Gee, K.H. et al. Optimum composition of blast furnace slag as deduced from liquidus data for quaternary system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ JOM (1954) 6: 33.
<https://doi.org/10.1007/BF03397977>

⁸ M.A.L. Braulio, M. Rigaud, A. Buhr, C. Parr and V.C. Pandolfelli. Spinel-containing alumina-based refractory castables. *Ceramics International* 37 (2011) 1705–1724.

⁹ A. H. De Aza, P. Pena, and S. DeAza, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [8] 2193-2203 (1999).

¹⁰ A. H. De Aza, J. E. Iglesias, P. Pena, and S. DeAza, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [4] 919-927 (2000).

¹¹ HSC Chemistry 5.11 <http://www.outokumpu.com/> Outokumpu Research Oy, Pori, Finland.