

TECNOLOGÍA PARA ESTABILIZACIÓN Y USO DE RECICLADOS EN MATERIALES MgO-C

Alfredo Vanola, Axel Schänzle, Jorge Gaeta, Norberto Bellandi*
RASA – RHI MAGNESITA, San Nicolás, Argentina

Sergio Luiz Cabral da Silva
R&D SAM – RHI MAGNESITA, Contagem, Brasil

RESUMEN

El uso de materias primas recuperadas provenientes de reciclados ofrece múltiples ventajas desde el punto de vista ecológico, reducción de residuos, conservación de recursos y reducción de la huella de carbono en la producción de materiales MgO-C. No obstante, la utilización de esta materia secundaria requiere de un proceso tecnológico específico para evitar el deterioro de las propiedades fisicoquímicas y la consiguiente pérdida de performance de los productos que la utilizan. Existen diferentes metodologías para alcanzar este objetivo. En este trabajo se resume una tecnología desarrollada e implementada en Argentina, comenzando con la clasificación y limpieza de los residuos refractarios, la estabilización de estos y los detalles y ajustes de las diferentes etapas del proceso de producción hasta la utilización en las acerías.

INTRODUCCION

La industria de los refractarios conjuntamente con sus usuarios ha realizado en las últimas décadas un esfuerzo importante en relación a mejoras de los ámbitos laborales y el medio ambiente ^{(1),(2)}.

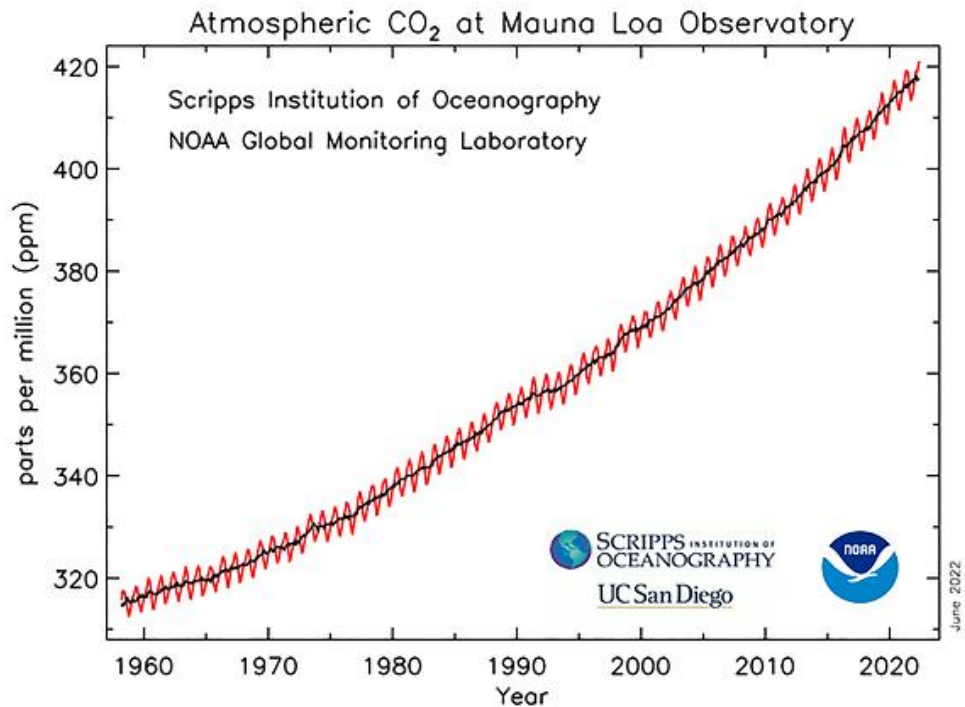
No obstante, los logros alcanzados necesitan ser multiplicados y acelerados, con el objetivo de contribuir a detener uno de los más urgentes y complejos desafíos que la especie humana enfrenta en la actualidad: el cambio climático producido por efecto de gases “invernadero”.

Irrefutables evidencias científicas indican que la acción del hombre desde los inicios de la era industrial ha generado que la concentración de CO₂ sea la mayor registrada en más de 4,0 millones de años y, de manera más alarmante aún, con una tendencia de crecimiento acelerado desde la década de 1950 a la fecha como puede observarse en el Gráfico 1.

El uso de materias primas recuperadas a partir de reciclados es una de las herramientas de mayor peso que nuestra industria dispone en este momento para hacer frente a esta situación de emergencia. Simultáneamente, se están desarrollando e implementando otras acciones y en los próximos años nuevas metodologías de producción de materias primas y refractarios contribuirán de manera significativa en la reducción del “carbon footprint” de nuestra actividad.

Mientras tanto, deben implementarse de manera urgente las tecnologías ya conocidas.

Gráfico 1: Niveles de concentración de CO₂ en la atmósfera. En rojo, la fluctuación estacional, y en negro, la media. Fuente: National Oceanic and Atmospheric Administration.



IMPORTANCIA DEL USO DE RECICLADOS REFRACTARIOS

Existen múltiples razones que justifican la importancia del uso de reciclados refractarios⁽³⁾.

Entre los motivos más relevantes pueden citarse:

- Reducción de rellenos industriales.
- Conservación de recursos naturales limitados (materias primas)
- Regulaciones ambientales en los países productores de Materias Primas.
- Reducción de consumo de energía
- Ventajas logísticas (las fuentes de generación de reciclados, en general, se encuentran en regiones cercanas a las plantas de producción de refractarios).
- Reducción de gases efecto invernadero (carbon footprint)

Enfocándonos en el tema de “la huella de carbono”, en la Tabla 1 se listan los rangos de generación de CO₂ para la producción de algunas de las principales materias primas utilizadas en la industria de los refractarios.

Como puede apreciarse, las magnesias sinterizadas y electrofundidas tienen una elevada emisión de CO₂ porque en su mayor parte se encuentran como carbonato de magnesio en la naturaleza y, adicionalmente, requieren de un alto consumo de energía en su proceso de producción.

Tabla 1: Generación de CO2 para producción de Materias Primas

Materia Prima	Ton CO2 generadas X Ton de MP Producidas
Bauxita Grado Refractario	0,4 a 0,6
Chamote 40 a 50% Al2O3	0,7 a 1,0
Corindón Marrón	1,0 a 1,2
Alúmina Tabular	1,7 a 1,9
Magnesia Sinterizada (DBM)	1,5 a 2,0
Magnesita Electrofundida	2,5 a 5,0

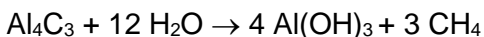
El uso de Materia Prima Recuperada (en adelante: MPR) a partir de reciclados implica una significativa reducción de la huella de carbono de los materiales MgO-C dado que los principales componentes de estos productos son Magnesias Electrofundidas y/o Sinterizadas.

Para que el uso de MPR sea posible, se requiere que las propiedades y las performances en servicio sean similares a las obtenidas con los ladrillos que contienen 100% de materias primas vírgenes.

MATERIA PRIMA RECUPERADA A PARTIR DE RECICLADOS MGO-C

El uso de antioxidantes en ladrillos MgO-C plantea uno de los principales inconvenientes a la hora de obtener una MPR que no afecte la calidad de los productos que la utilizan.

Durante el uso de ladrillos MgO-C que contienen aluminio o sus aleaciones como antioxidantes, se forma Carburo de Aluminio (Al₄C₃). Este compuesto es altamente inestable ante la presencia de agua a temperatura ambiente generando una reacción expansiva, de acuerdo con la siguiente ecuación:



Esta reacción daña la estructura del ladrillo, aun cuando el porcentaje de Carburo de Aluminio sea extremadamente bajo (Fotografía 1)

Para conseguir utilizar esta MPR, existen diferentes procedimientos diseñados para eliminar este compuesto. Con el objetivo de atender las necesidades específicas de la siderurgia de Argentina, un proceso de estabilización fue implantado utilizando conceptos desprendidos de diversas tecnologías y adaptándolos a las condiciones operativas de nuestra Planta, definiendo parámetros y variables tanto del proceso de estabilización en sí como del proceso de uso de MPR^{(4),(5),(6)}.

Existen, además, algunos requerimientos específicos para este proceso de estabilización:

- Utilización del 100% del material seleccionado recibido, evitando la generación de residuos.
- Disponibilidad para uso de MPR estabilizada en el menor tiempo posible (máximo 20 días desde recibido el reciclado granel clasificado y limpio).
- No generar contaminación del agua utilizada ni generar polución del ambiente por gases o particulado fino.
- Minimizar el consumo de energía durante el proceso.

Fotografía 1: Efecto del Al_4C_3 sin estabilizar.



PROCESO DE ESTABILIZACIÓN

Las diferentes etapas del proceso diseñado se pueden resumir de la siguiente manera:

(I): Limpieza y clasificación de los reciclados MgO-C.

En esta etapa, además de la clasificación de los reciclados de acuerdo con su origen, se debe eliminar todo elemento contaminante como podría ser escoria o metal adherido al refractario usado.

La prácticamente nula infiltración que sufren los materiales MgO-C contribuye a obtener un material de características excelentes para reciclar.

(II): Molienda y Clasificación en Fracciones.

El material resultante de la etapa anterior es sometido a un proceso de trituración y clasificación.

(III): Hidratación controlada

En esta etapa se lleva a cabo un proceso de hidratación, en el cuál el tiempo y la temperatura se ajustan de acuerdo con las características de la MPR.

(IV): Tratamiento Térmico

El último paso de este proceso consiste en un tratamiento térmico para completar el proceso de estabilización (activación del proceso de descomposición del Al_4C_3) y secado del material.

VARIABLES DEL PROCESO DE FABRICACION

Adicionalmente al proceso de estabilización, se realizaron estudios sobre las variables de fabricación con el objetivo de adaptar las mismas al uso de porcentajes significativos de MRP y obtener propiedades adecuadas para alcanzar el rendimiento requerido durante su utilización en las plantas siderúrgicas.

De esta manera se analizaron y establecieron condiciones específicas de variables de proceso para esta tecnología. Como ejemplo, podemos citar las más relevantes:

- Tipo y porcentaje de ligantes a utilizar en función del porcentaje de MRP
- Secuencia y tiempo de mezclado
- Condiciones de operación durante el prensado en base al porcentaje de MRP

RESULTADOS

En primera instancia, con el objetivo de evaluar la efectividad de la estabilización, se utilizó una formulación con 100% de MPR comparando el material sin estabilizar y estabilizado con 2 procesos de estabilización alternativos.

En la Fotografía 2, se muestra el aspecto de los ladrillos luego de tratamiento térmico de cura a 200°C. Los procesos de estabilización diseñados mostraron una alta eficiencia para evitar la degradación de los productos MgO-C.

Fotografía 2: Material con 100% de MPR luego de cura a 200°C.



En las siguientes etapas de este proyecto, con el objetivo de evaluar el efecto del uso de MPR sobre las propiedades de los materiales MgO-C se definieron composiciones con diferentes porcentajes de MPR sustituyendo Magnesita Electrofundida y Grafito.

Los ensayos se realizaron sobre una calidad MgO-C constituida por Magnesita Electrofundida de 97% de MgO en las fracciones gruesas, medias y finas y DBM 97 en la fracción ultrafina. El contenido de carbono se mantuvo constante (10%) y se utilizó polvo antioxidante. En la Tabla 2, se detallan las composiciones expresando el porcentaje de MPR utilizada con relación a la cantidad de Magnesita Electrofundida reemplazada.

Tabla 2: Composiciones ensayadas.

Composición	A	B	C	D	E	F	G
% MPR	0,00	15,00	25,00	40,00	50,00	60,00	85,00
% MEF	100,00	85,00	75,00	60,00	50,00	40,00	15,00

La composición con materia prima original fue procesada con los parámetros de proceso estándares y para las composiciones con MRP se utilizaron las nuevas variables definidas. Luego de tratamiento térmico (200°C x 8 horas), se realizaron ensayos físico-mecánicos de material curado y coquificado (1100°C x 5 horas). A continuación, se presentan algunos de los resultados más relevantes obtenidos.

Gráfico 2: Porosidad aparente luego de cura y coquificación.

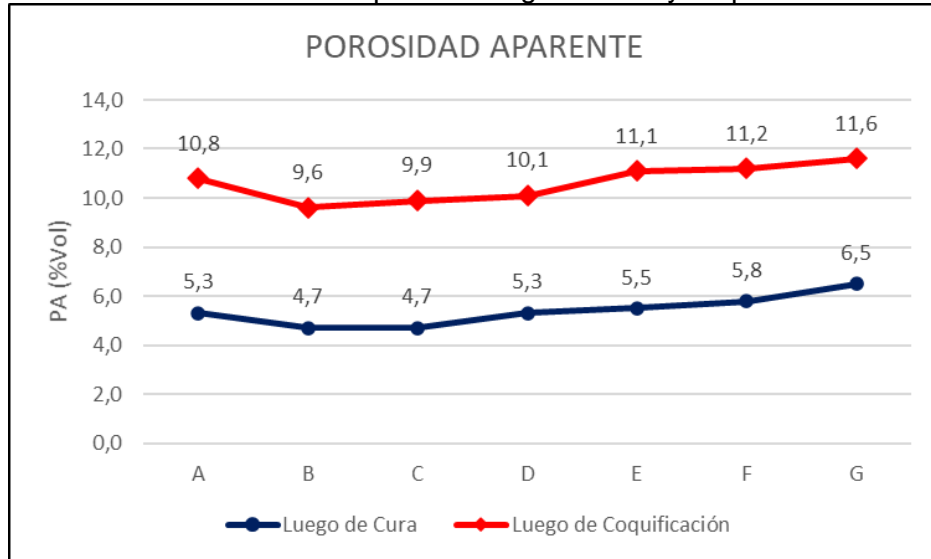


Gráfico 3: Resistencia a la Compresión a Temperatura Ambiente.

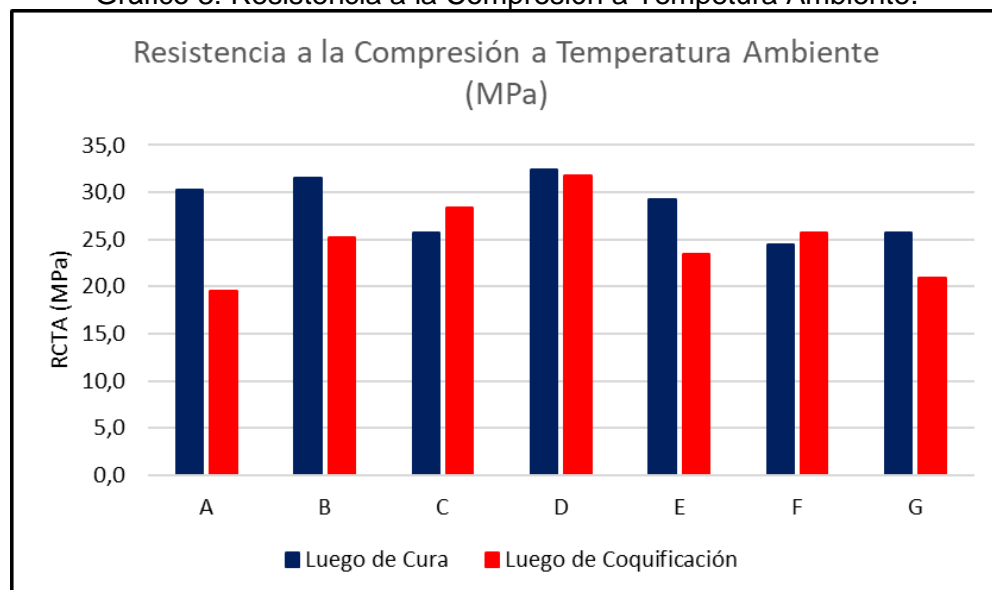
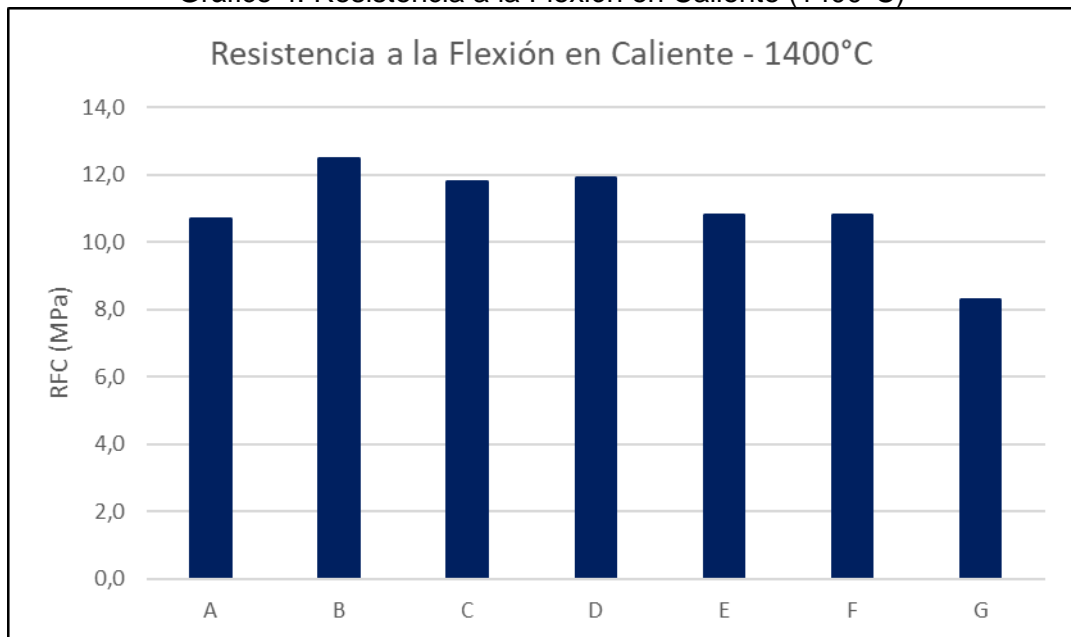


Gráfico 4: Resistencia a la Flexión en Caliente (1400°C)



Como puede apreciarse en los Gráficos 2, 3 y 4 los resultados obtenidos para las composiciones con MPR fueron muy similares a los resultados de esta calidad con 100% de materias primas vírgenes (especialmente luego de coquificación y en el ensayo de resistencia a la flexión en caliente).

Se tuvo así una evidencia adicional sobre la efectividad del proceso de estabilización y de las modificaciones realizadas en las variables del proceso de fabricación.

Fueron realizadas una serie de ensayos complementarios, con el fin de evaluar la influencia de los reciclados en diferentes composiciones de ladrillos MgO-C.

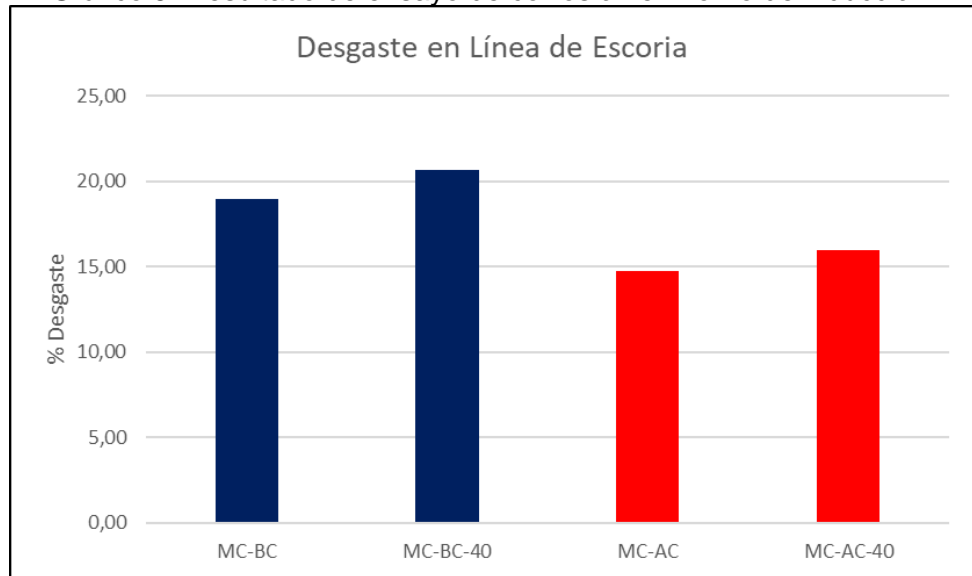
Por ejemplo, con el fin de analizar si existe algún efecto negativo al utilizar MPR en composiciones con diferentes contenidos de Carbono, se ejecutaron ensayos de corrosión de productos conteniendo 7% (MC-BC) y 12% (MC-AC) de Carbono Total. En ambos casos fueron comparadas composiciones con materias primas vírgenes versus composiciones conteniendo 40% de MPR (respecto al contenido de fracciones gruesas, medias y finas). Los ensayos de corrosión fueron ejecutados en horno de inducción a 1700°C, con tiempo de ensayo de 3 horas y utilizando una escoria sintética con la composición descrita en Tabla 3.

Tabla 3: Composición química de escoria sintética

Componente	PPC	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O + K ₂ O	SO ₃ + F
%	2,29	7,24	10,71	28,80	42,67	1,20	0,79	1,20

De acuerdo con el Gráfico 5 y con las Fotografías 3 y 4, se puede concluir que no hay una diferencia significativa en la resistencia a la corrosión de los productos sin y con contenido de MPR y tampoco se evidencia un comportamiento perjudicial al variar el contenido de Carbono Total.

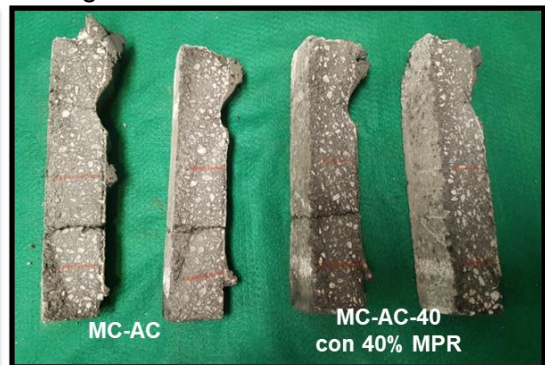
Gráfico 5: Resultado de ensayo de corrosión en horno de inducción.



Fotografía 3: Corrosión material 7% C



Fotografía 4: Corrosión material 12% C



RESULTADOS DE ENSAYOS EN CLIENTES

La siguiente etapa en este proyecto consistió en presentar en detalle el proceso y los resultados obtenidos de las pruebas a escala industrial a los clientes de la siderurgia argentina y evaluar en forma conjunta un plan de ensayos y homologación en las distintas acerías.

De esta manera se realizaron ensayos de revestimientos de línea de metal y línea de escoria en cucharas de aceros de distintas acerías y revestimientos de hornos eléctricos.

Acería I (Fotografías 5 y 6)

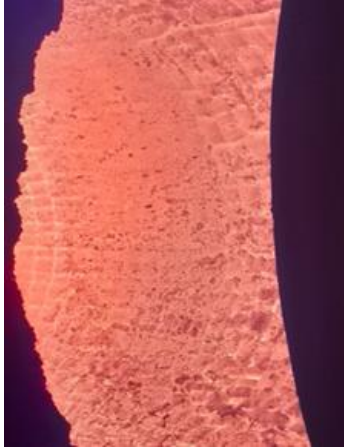
Equipo: Cuchara de Acero

Ensayo: Línea de Escoria y Línea de Metal.

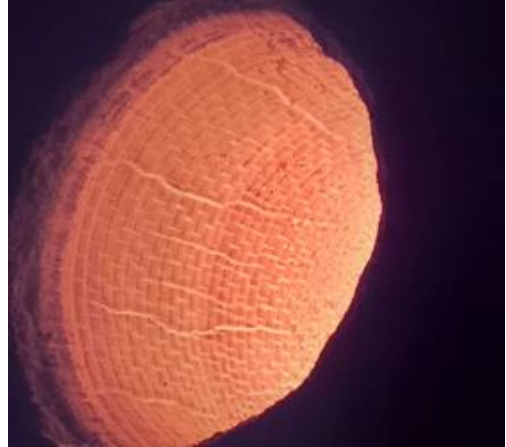
Resultado de material en ensayo: 90 coladas

Campaña estándar con material de línea: 88 a 92 coladas

Fotografía 5: Ensayo



Fotografía 6: Revestimiento Estándar



Acería I (Fotografías 7 y 8)

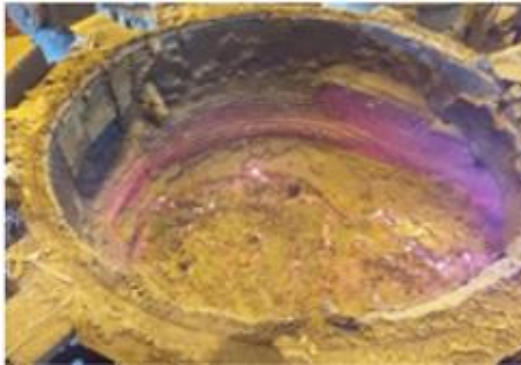
Equipo: Horno Eléctrico

Ensayo: Revestimiento completo.

Resultado de material en ensayo: 185 coladas

Campaña estándar con material de línea: 170 a 180 coladas

Fotografía 7: Ensayo



Fotografía 8: Ensayo



Acería II (Fotografías 9 y 10)

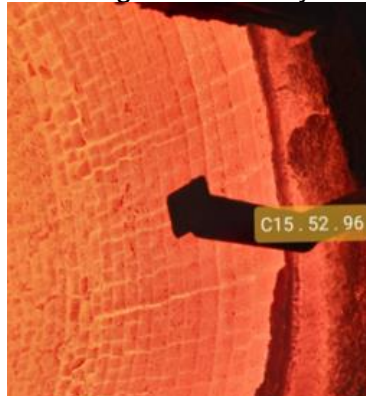
Equipo: Cuchara de Acero

Ensayo: Línea de escoria

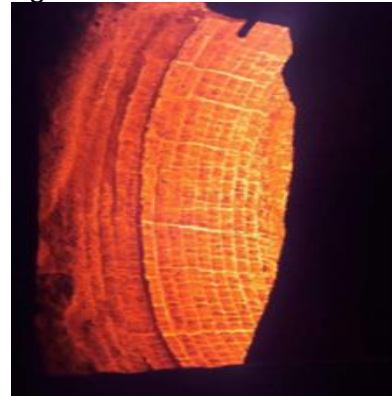
Resultado de material en ensayo: 96 coladas

Campaña estándar con material de línea: 92 a 96 coladas

Fotografía 9: Ensayo



Fotografía 10: Revestimiento Estándar



CONCLUSIONES

El proceso de estabilización de Materias Primas Recuperadas a partir de Reciclados de ladrillos MgO-C y la adaptación de las variables del proceso de fabricación de los materiales MgO-C conteniendo MPR han mostrado ser eficientes, confiables y con resultados reproducibles a través del tiempo.

Los ensayos en laboratorio y a nivel industrial han arrojado resultados similares a los obtenidos con los materiales sin uso de MPR.

Esta línea de productos MgO-C con reducción de emisión de CO₂ ha sido homologada en las acerías de Argentina para hornos eléctricos y cucharas de acero y está en proceso de homologación en acerías de Sud América.

REFERENCIAS

- (1) Refractarios, Medio Ambiente y Recursos Naturales. A. Vanola, N. Bellandi. ALAFAR 2008.
- (2) Refractarios, Medio Ambiente y Recursos Naturales II. A. Clerici, J. Gaeta, A. Schänzle, N. Bellandi, M.A. de Moura Brito, A. Sztrum. ALAFAR 2014.
- (3) Recycling of refractories bricks used in basic steelmaking: A review. L. Horckmans, P. Nielsen, P. Dierckx, A. Ducastel. Resources, Conservation & Recycling 140 (2019) 297-304
- (4) Recycling Technology of Carbon Containing Refractories. M. Tanaka, M. Yamamoto, J. Yoshitomi. Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, 32 (4) 298-302 (2012)
- (5) Moritz K, Dudczig S, Endres HG, Herzog D, Schwarz M, Schöttler L, et al. Magnesia-Carbon refractories from recycled materials. Int J Ceramic Eng Sci. 2022;4:53-58. <https://doi.org/10.1002/ces2.10115>
- (6) Recycling of MgO-C Scrap from BOF with Al Content. Fonseca de Lima D., Lutkenhaus M.G., Figueredo Junior A. and Coelho Novais C. UNITCER 2011.