

## CARACTERIZACIÓN DE UNA ESCORIA DE ACERÍA PARA SER REUTILIZADA EN LA OBTENCIÓN DE UN MATERIAL VITROCERÁMICO

D.O. MÉNDEZ GUERRERO, BERTHA VÁZQUEZ

*Laboratorio de Materiales III, Escuela de Graduados Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, Nuevo León, México*

### Resumen

En el presente trabajo, se llevó a cabo la caracterización de una escoria de acería con la finalidad de ser reutilizada para la obtención de un material vitrocerámico. La caracterización de la escoria, se llevó a cabo mediante absorción atómica (AA), método gravimétrico (ppc), análisis elemental orgánico (AEO), difracción de rayos-X (DRX) método de polvos y microscopía óptica de luz reflejada (MOLR). Además se ubicaron en un diagrama de fases los componentes mayoritarios de la escoria y se reformuló el vitrocerámico de acuerdo a una patente liberada, posteriormente se caracterizó el material vitrocerámico obtenido. Finalmente, se llevó a cabo una comparación entre los datos de un vitrocerámico estándar y el obtenido con escoria de acería, concluyendo que es posible reutilizar estas escorias como materia prima alternativa en la obtención de materiales vitrocerámicos, lo que repercutirá en beneficios económicos, y de medio ambiente.

### 1. Introducción

#### 1.1. Escorias

En la actualidad las industrias siderúrgicas y metalúrgicas han acelerado su producción, gracias a los avances tecnológicos y científicos, en comparación con los inicios de la industrialización; lo que ha aumentado la producción de residuos no deseados como es el caso de las escorias, por lo que se busca darles reutilización en diferentes procesos industriales para la reducción de éstos.

Los volúmenes de escoria, residuos o materiales de desecho han crecido enormemente en la medida en que se ha ido desarrollando la industria en los países con tradición siderúrgica, siendo esta la que actualmente ocupa el primer lugar mundial en producción de acero por lo tanto sus residuos conocidos como escorias han aumentado de una forma descontrolada.

El reuso, reciclado o reducción de estos desechos se ha convertido en un tema de gran importancia en las empresas productoras de los mismos, no sólo en el ámbito económico, como es el procesamiento de los desechos para su posterior empleo en la obtención de materiales de interés para la generación de ganancias por medio de ellos, sino también, se ha hecho énfasis en su reducción con fines ambientales ya que estos desechos tienen como consecuencia problemas en la salud; otro factor importante es la eliminación de estos materiales para la recuperación de terrenos ocupados por las escorias en las mismas industrias [1,2].

Por lo general en la industria del acero, donde se produce una fundición ferrosa, las escorias son convenientes, ya que ésta se genera o se provoca en la parte superior del horno o de los contenedores para evitar la oxidación del fierro contenido en el acero, así la escoria sirve como cubierta y evita el contacto del acero con la atmósfera de aire ( $O_2$ ) y por consecuencia, minimiza la pérdida de hierro por oxidación.

De aquí la importancia del contenido de las escorias de acero, el cual es principalmente calcio, magnesio y aluminio, mientras que las escorias de cobre son óxidos de silicatos y de hierro en su mayoría, aunque pueden existir otros elementos, los cuales entre todos no superan el 20% [1].

En el trabajo de tesis doctoral de B. A. Vázquez, menciona que desde los años 30's, la reutilización de escorias de diferentes procesos industriales eran utilizadas como materia prima alternativa para la producción de vidrio, en esa época, los estudios de investigación se llevaban a cabo a través de prueba y error mientras que actualmente ya existen más herramientas como son los diagramas de equilibrio de fases con los que podemos predecir con mayor exactitud el uso o aplicación de dichos materiales [3].

Aunque la elaboración de vitrocerámicos es relativamente reciente, desde hace mucho tiempo se sabe que un vidrio puede ser desvitrificado o cristalizado si se somete a un tratamiento térmico adecuado durante cierto tiempo. Nuestro trabajo se basa en la obtención de un vitrocerámico a partir de una escoria de acería.



## 1.2. Antecedentes

El uso de los desechos de procesos industriales para la obtención de materiales vitrocerámicos es relativamente reciente, aunque se sabe desde hace mucho tiempo que la mayoría de los vidrios pueden ser cristalizados o desvitrificados si se calientan por suficiente tiempo a una temperatura adecuada [4].

En el año 2005 M. Aineto, A. Acosta, J. Ma. Rincón y M. Romero realizaron una investigación sobre la síntesis y caracterización de materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de escorias de una central térmica española. Ellos estudiaron el comportamiento de fusión de las escorias y el proceso seguido para la obtención de materiales vitrocerámicos. Su resultado fue la obtención de una serie de materiales vitrocerámicos de wollastonita-anortita-gehlenita [5].

En ese mismo año A. A. Francis estudió la cinética de cristalización de un vidrio preparado a partir de escoria de alto horno egipcio. Obteniendo tres fases cristalinas:  $BaAl_2SiO_8$ , gehlenita y dióxido, las cuáles fueron responsables de la buena resistencia de estos materiales ante el ataque químico por soluciones de NaOH al 10% a temperatura ambiente y a 70 °C [6].

También en el 2005, en China, F. Peng *et al.* prepararon vitrocerámicos a partir de ceniza volante de carbón de una planta de energía térmica con alto contenido en alúmina, incorporando aditivos fundentes como  $CaCO_3$ ,  $Na_2CO_3$  y  $HBO_2$ , las fases cristalinas obtenidas durante los tratamientos térmicos fueron wollastonita y anortita, produciendo materiales con propiedades que los colocan con potencial para un amplio rango de aplicaciones en construcción [7].

Hacia el 2006, en Italia, E. Bernardo *et al.* sinterizaron vitrocerámicos a partir de tubos de rayos catódicos desmantelados, residuos de minería procedentes de excavación de feldespato y caliza procedente de sistemas de abatimiento de fuentes de la industria vítrea, determinando un mecanismo de cristalización superficial y obteniendo productos con propiedades comparables a las de los vitrocerámicos comerciales [8].

Recientemente, en Grecia, P. Kavouras *et al.* sinterizaron vitrocerámicos con cristalización superficial a partir de polvo de horno de arco eléctrico, complementándolo con  $SiO_2$ ,  $Na_2O$  y  $CaO$ . Obtuvieron una fase cristalina principal de wollastonita, la cual proporcionó una buena durabilidad química de los productos [9].

En México E. Mejía-Ramírez *et al.* sinterizaron vitrocerámicos dentro de la familia de  $Na_2O$ - $CaO$ - $MgO$ - $Fe_2O_3$ - $Al_2O_3$  con diferentes proporciones de  $NiO$  a partir de ceniza volante y lodos galvánicos ricos en Ni. Las fases cristalinas encontradas fueron bunsenita, gehlenita y soluciones sólidas de dióxido-hedenbergita [10].

Estos mismos investigadores sinterizaron vidrios y vitrocerámicos en el mismo sistema antes mencionado, solo que ahora añadiendo  $Cr_2O_3$  hasta en un 12% en peso a mezclas de lodos galvánicos secos de procesos de cromado, ceniza volante, escoria metalúrgica y polvo de piedra caliza. Los materiales obtenidos presentaron alta resistencia mecánica, química y al desgaste, resultando ser candidatos para uso como contenedores para el confinamiento de residuos tóxicos [11].

## 2. Procedimiento Experimental

Se obtuvo una muestra de acería, la cual se llevó a molienda en un molino de tungsteno, marca Rocklabs, modelo Omron H3CR, con la finalidad de reducir el tamaño de partícula hasta lograr un polvo fino de 75 micras, esto a través de tamizado en una malla No. 200.

La escoria se caracterizó cualitativamente por medio de difracción de rayos-X en polvos, determinando así los componentes presentes en la escoria.

Los resultados cuantitativos se realizaron por absorción atómica, análisis elemental orgánico y método gravimétrico (pérdida de peso por calcinación).

Posteriormente, tomando en cuenta los resultados cuantitativos de la caracterización se determinaron los componentes mayoritarios de la escoria, mismos que se reformularon y ubicaron en los diagramas de equilibrio de fases:  $Fe_2O_3$ - $Na_2O$ - $Mn_3O_4$ - $F_2O$ - $Na_2O$ - $SiO_2$ .

Se sinterizó un vitrocerámico estándar a través de una patente liberada. Tanto el estándar como la escoria se sinterizaron a 1450 °C en un horno cámara, tipo mufla de alta temperatura marca Lindberg modelo 51314, durante dos horas. Se caracterizaron los materiales obtenidos por difracción de rayos-X (DRX) y microscopía óptica de luz reflejada (MOLR) para su comparación.

3. Resultados y discusión

La escoria se logró moler hasta un tamaño máximo de 75 micras, en malla No. 200. En la figura 1 (a y b) se muestra la diferencia entre los tamaños de la escoria antes (a) y después (b) de la molienda.

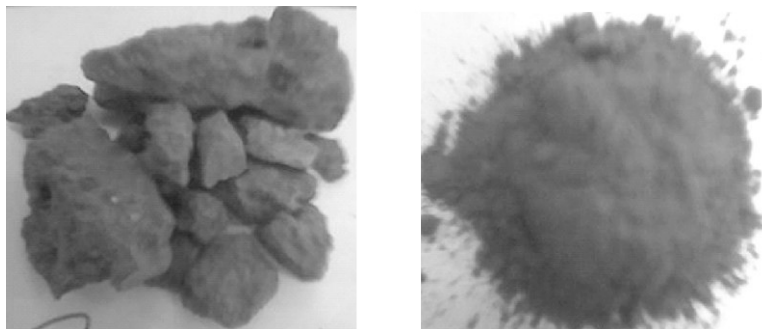


Figura 1. Fotografías de la escoria antes (a) y después (b) de la molienda.

La escoria fue analizada mineralógicamente mediante difracción de rayos-X método de polvos utilizando un difractómetro con radiación monocromática CuK $\alpha$ , ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ) Siemens D-5000 y filtro de Ni, en la figura 2 se muestra el espectro obtenido, en donde se pueden observar los componentes mineralógicos que contiene.

Los resultados del análisis cuantitativo realizado a la escoria mediante absorción atómica (Pb, Fe, Cd Zn, Cu, Mn, K, Ca, Cr, Mg, Na y Ni), análisis elemental orgánico (C) y método gravimétrico (Si), se resumen en la Tabla 1.

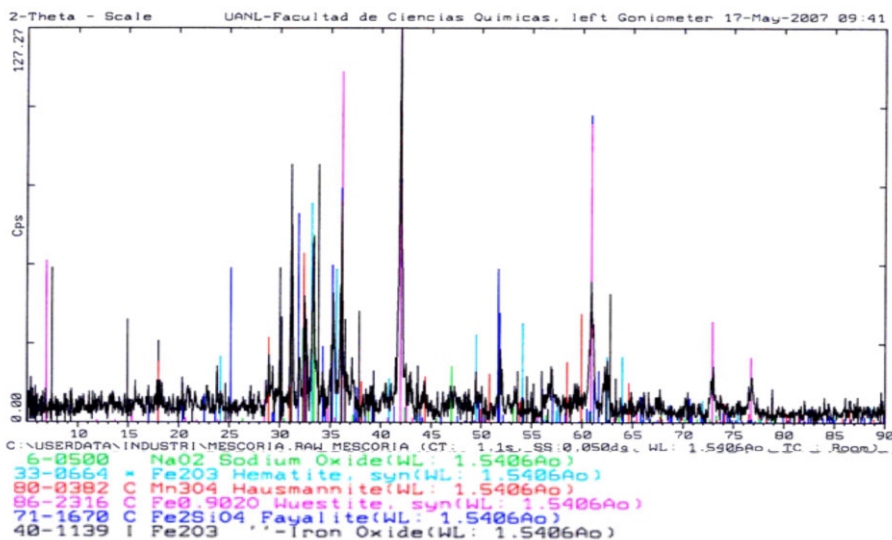


Figura 2. Difractograma de rayos-X (método de polvos) donde se observan los componentes mineralógicos de la escoria.

Tabla 1. Caracterización cuantitativa de la escoria (los resultados se reportan en porcentaje como óxido).

Metal	% Óxido
Fe	44.600
Cd	0.046
Zn	0.030
Cu	0.040
Mn	16.370
K	0.050
Ca	2.640
Pb	0.050
Cr	0.340
Mg	3.150
Na	18.530
Ni	0.090
Si	7.540
C	0.260
Total	99.970



De los datos obtenidos cuantitativamente se seleccionaron los componentes mayoritarios en la escoria, resultando ser cuatro óxidos el de Fe, Si, Mn y Na. Estos cuatro componentes se recalcularon al 100 % para ser ubicados en un diagrama de equilibrio de fases. Debido a que no existe en la literatura un diagrama cuaternario disponible para representar estos cuatro óxidos, se decidió dividir en dos grupos de tres componentes con la finalidad de ubicar en la literatura sus diagramas de fases ternarios. Así, los componentes mayoritarios de  $Fe_2O_3$ ,  $Na_2O$  y  $Mn_3O_4$  fueron recalculados al 100% como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Datos recalculados al 100% de los componentes mayoritarios  $Fe_2O_3$ - $Na_2O$ - $Mn_3O_4$ .

Óxido de metal	%	Recalculación al 100%
$Fe_2O_3$	44.62	56.10
$Na_2O$	18.53	23.30
$Mn_3O_4$	16.37	20.60
<b>Total</b>	<b>79.52</b>	<b>100.00</b>

Estos datos fueron graficados de acuerdo a los porcentajes de los componentes en el diagrama de fases correspondiente, en la figura 3 se indica su ubicación.

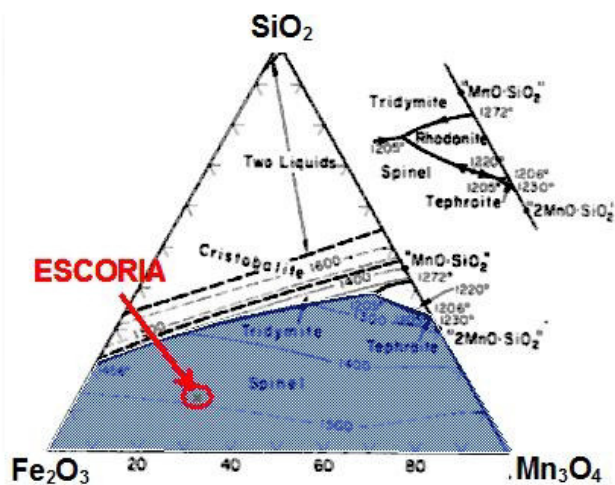


Figura 3. Ubicación de tres de los componentes mayoritarios de la escoria en el diagrama de equilibrio de fases ternario de  $Fe_2O_3$ - $Na_2O$ - $Mn_3O_4$ .

En esta figura, se puede observar que si se toman en cuenta estos tres componentes, la escoria estaría dentro del campo primario de la espinela de los óxidos de hierro y manganeso. Lo que permitiría obtener un compuesto con características refractarias, ya que las espinelas poseen esta propiedad, además de que como se puede observar en el diagrama, el campo de cristalización se presenta desde 1300°C hasta arriba de 1500°C.

Por otro lado, también fue posible tomar en cuenta otros tres componentes mayoritarios, correspondientes a los óxidos de  $FeO$ - $Na_2O$ - $SiO_2$ . Los componentes fueron graficados en el diagrama de equilibrio de fases ternario  $FeO$ - $Na_2O$ - $SiO_2$ . En la figura 4 se muestra la ubicación de los componentes de la escoria. En función de ello se recalcularon formulaciones al 100%, como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Datos recalculados al 100% de los componentes mayoritarios  $FeO$ - $Na_2O$ - $SiO_2$ .

Óxido de metal	%	Recalculación al 100%
$FeO$	44.62	63.12
$Na_2O$	18.53	26.22
$SiO_2$	7.5	10.66
<b>Total</b>	<b>70.66</b>	<b>100.00</b>

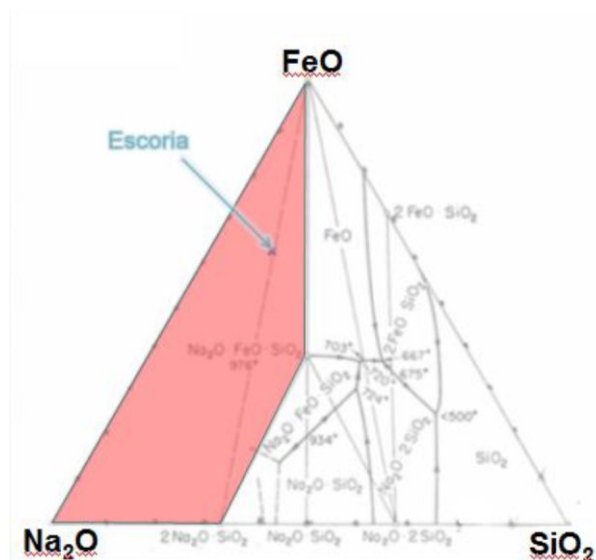


Figura 4. Ubicación de tres de los componentes mayoritarios de la escoria en el diagrama de equilibrio de fases ternario de  $F_2O-Na_2O-SiO_2$ .

Como se puede observar en el diagrama de la figura 4, la escoria se ubica en la línea del compuesto intermedio  $2Na_2OSiO_2$  y el  $FeO$ , de aquí se puede determinar que es muy probable que la escoria tenga comportamiento de un material vitrocerámico, debido a que tanto el  $SiO_2$  como el  $Na_2O$  son componentes que tienden a vitrificar, mientras que el  $FeO$  tenderá a un comportamiento cristalino, debido a su alto contenido sería factible que éste sea el formador de núcleos de cristalinidad.

Para el vitrocerámico estándar se utilizó la formulación de la patente U.S. Pat. No. 3,193,503, tal y como se muestra en la tabla 4.

Tanto la obtención del vitrocerámico estándar como el obtenido a partir de la escoria se realizaron en las mismas condiciones,  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas. Los vitrocerámicos obtenidos presentaron las mismas características en apariencia: material oscuro, muy duro y que no fluyó después del tratamiento térmico. Además, estos materiales presentaron secciones de reflexión de la luz en forma de destellos. Los vitrocerámicos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos-X método de polvos, en la figura 5 se muestra el difractograma obtenido a partir de la síntesis por escoria.

Tabla 4. Composición del vitrocerámico estándar.

Óxido de metal	% Reportado	% Formulado
$Fe_2O_3$	37 – 60	45
$SiO_2$	20 – 45	30
$MgO$	16 – 50	25
Nuc.	15	-
<b>Total</b>	100.00	100.00





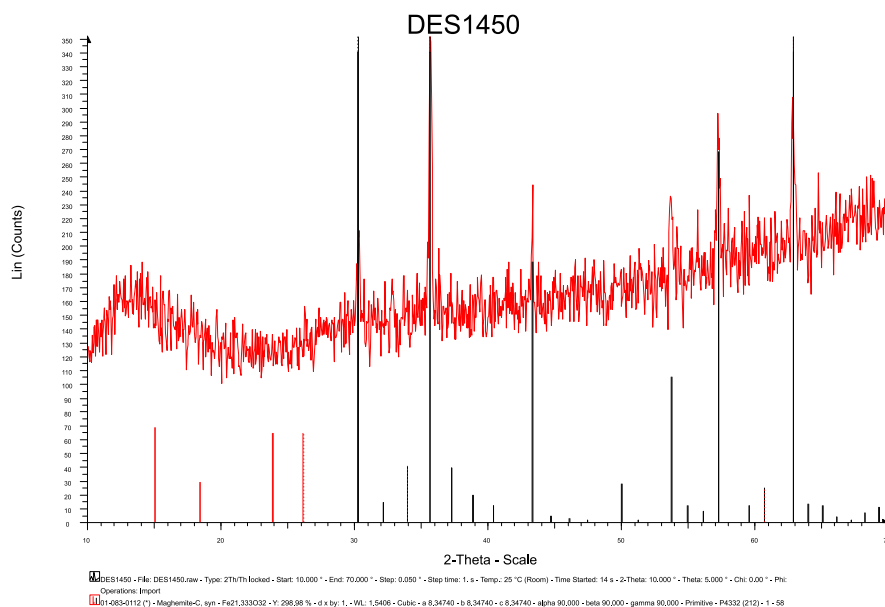


Figura 5. Difractograma de rayos-X (método de polvos) del vitrocerámico obtenido a partir de la escoria.

En el difractograma se aprecia un fondo característico y representativo de un material vítreo así como las reflexiones características de un material cristalino formado de óxido de hierro y carbón.

Para el estándar también se obtuvo un difractograma característico de un vitrocerámico, tal y como se presenta en la figura 6.

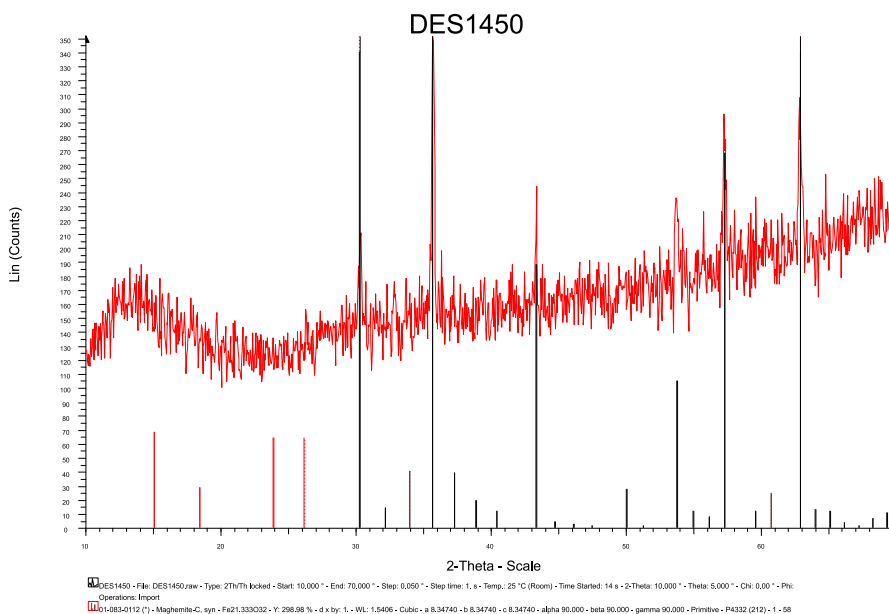


Figura 6. Difractograma de rayos-X (método de polvos) del vitrocerámico obtenido como estándar.

En este difractograma (figura 6) se puede observar también el fondo característico de un material vítreo o amorfo, además de una evidente cristalización de materiales, que en este caso fueron de óxido de magnesio y hierro, debido a la composición del mismo.

Con los difractogramas obtenidos se puede confirmar la obtención de un material vitrocerámico a partir de la escoria utilizada para este estudio.

Con la finalidad de comparar de forma visual la cristalización de los materiales obtenidos, éstos fueron sometidos a una caracterización por microscopía óptica de luz reflejada, utilizando un objetivo de 20X, en la figura 7 y figura 8 se muestran las imágenes obtenidas.

Las micrografías muestran la formación de fases, así como un hábito de cristalización debida a la nucleación del crecimiento de los cristales del vitrocerámico. Comparando ambas micrografías se puede ver la similitud de los materiales incluso en la forma de cristalización de los mismos.

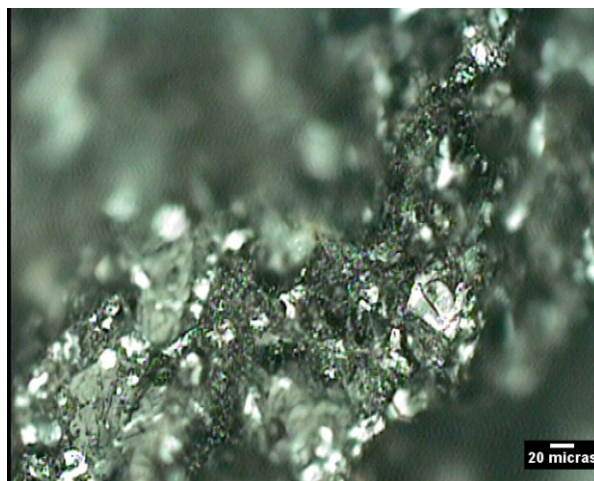


Figura 7. Micrografía (por MOLR 20X) del vitrocerámico obtenido a partir del estándar.

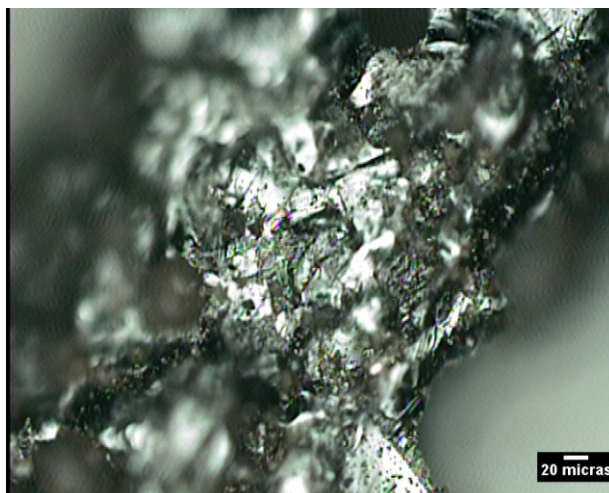


Figura 8. Micrografía (por MOLR 20X) del vitrocerámico obtenido a partir de la escoria.



#### 4. Conclusiones

Se caracterizó cualitativa y cuantitativamente la escoria de acería. Los resultados mayoritarios se ubicaron en dos diagramas de equilibrio de fases ternarios ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Mn}_3\text{O}_4$  y  $\text{FeO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ ). Los componentes mayoritarios y su ubicación en los diagramas indicaron la formación de un vitrocerámico y una posible propiedad refractaria. Se obtuvo un vitrocerámico a partir de la escoria y uno con formulación de una patente liberada para utilizarse como estándar. Se caracterizó por DRX y MOLR tanto el vitrocerámico estándar como el obtenido por la escoria, comparando los resultados se comprobó un comportamiento similar entre ambos.

#### 5. Referencias

- [1] E. Otero Huerta; Corrosión y Degradación de Materiales, Ed. Síntesis S.A. Print. En España (1997).
- [2] M. Aineto, A. Acosta. Las Escorias De La Central Térmica GICC ELCOGAS Como Materia Prima Para La Síntesis De Materiales Vitrocerámicos. Parte 1: Comportamiento en fusión de las escorias GICC y obtención del vidrio original, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2005, No.6, Vol. 44, 399-404.
- [3] Bertha A. Vázquez, Influencia de la espinela de aluminio y magnesio en el comportamiento frente a la corrosión de hormigones refractarios de bajo contenido en cemento, Julio 2004, Tesis de Doctorado.
- [4] Anabel Alvarez Méndez, Estudio cinético de vitrocerámicos a partir de residuos industriales inorgánicos, Diciembre 2007, Tesis de Maestría.
- [5] M. Aineto, A. Acosta, J.Ma. Rincón, M. Romero. Las escorias de la central térmica GICC ELCOGAS como materia prima para la síntesis de materiales vitrocerámicos. Parte 2: Síntesis y caracterización de los materiales vitrocerámicos. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (2005).
- [6] Francis, A.A. Non-isothermal crystallization kinetics of a blast furnace slag glass. Journal of the American Ceramic Society. 88: 1859-1863. (2005).
- [7] Peng, F. Liang, K. y Hu, A. Nano-crystal glass-ceramics obtained from high alumina coal fly ash. Fuel. 84: 341-346. (2005).
- [8] Bernardo, E., Varrasso, M., Cadamuro, F., y Hreglich, S. Vitrificación of wastes and preparation of chemically stable sintered glass-ceramic products. Journal of Non-Crystalline Solids. 352: 4017-4023. (2006).
- [9] Kavouras, P., Ioannidis, Th.A., Kehagias, Th., Tsilika, I., Chrissafis, K., Kokkou, S., Zouboulis, A. y Karakostas, Th. EAFD-Loaded vitreous and glass-ceramic materials. Journal of the European Ceramic Society. 27: 2317-2323. (2007).
- [10] Mejía-Ramírez, E., Gorokhovdky, A. y Escalante-García, J.I. Crystallization behavior of glasses in the system of  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  with high contents of nickel Oxide. Journal of Non-Crystalline Solids. 353: 366-373. (2007).
- [11] Mejía-Ramírez, E., Gorokhovdky, A. y Escalante-García, J.I. Glass-Ceramics based on hazardous industrial wastes as a material to produce containers to confine other toxic wastes. Glass Science and Technology. En prensa