

EVALUACIÓN DE LA LIXIVIACIÓN NATURAL DE UNA ESCORIA NEGRA DE ACERÍA SOMETIDA A UN PROCESO DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO POR CARBONATACIÓN

Luis Gurtubay

Gorka Gallastegui

Ana Elías

Astrid Barona

*Department of Chemical and Environmental Engineering, University of the Basque Country,
Alda Urquijo s/n, 48013 Bilbao, Spain*

Silvia Fernández

*Department of Analytical Chemistry, University of the Basque Country, Barrio Sarriena s/n,
48940 Leioa, Spain*

Abstract

Large amounts of electric arc furnace (EAF) black slag are generated in the steelmaking industry. Precisely, the industrial production of one ton of steel produces 120-160 kg of black slag waste, whose sustainable management remains a serious concern. Any recycling or reuse alternative of these materials should consider environmental (human and ecosystems) safety.

In order to reduce slag disposal and promote recycling, forest road construction has emerged as an interesting reuse alternative, which involves the replacement of mankind extracted natural aggregates by this waste material, with the consequent benefit for the saving of natural resources. Nevertheless, an accurate prediction of the environmental impact in open-air works is required. Among the different weathering factors to be considered (CO₂, moisture, temperature, wetting and drying cycles...), carbonation is expected to have the highest impact. Thus, one freshly produced EAF slag has been selected and an accelerated carbonation ageing process has been carried out in a CO₂ and water-saturated climatic chamber at 40 °C. The leaching properties of the aged slag in water were assessed in order to predict the mobility of chemical compounds and the environmental impact on soil.

Keywords: *EAF black slag; leaching; carbonation; forest road*

Resumen

La escoria negra de acería (ENAC) es un residuo que se genera en grandes cantidades en el proceso de fabricación de acero mediante horno de arco eléctrico. Así, por cada tonelada de acero producido se obtienen entre 120–160 kg de este material, lo que da idea de la magnitud del problema de su gestión y de la necesidad de buscar aplicaciones de reutilización que no signifiquen un riesgo para la salud humana ni para los ecosistemas.

Una interesante aplicación potencial es su empleo como material base en la construcción de pistas forestales, lo que supondría un gran ahorro de recursos naturales en materiales calizos extraídos de canteras. Con objeto de estudiar el impacto medioambiental a largo plazo de estos residuos en los ecosistemas circundantes, se ha realizado el trabajo que se presenta. En él, se ha seleccionado una ENAC de reciente producción con dos tamaños de

grano. Se ha aplicado un procedimiento de envejecimiento acelerado por carbonatación a una temperatura de 40 °C, empleando para ello una cámara climática saturada en agua y CO₂ (g). Asimismo, se ha aplicado un proceso de lixiviación con agua para valorar la movilización de especies químicas de la ENAC.

Palabras clave: *escoria negra de acería; lixiviación; carbonatación; pista forestal*

Introducción

La industria del acero es de gran importancia económica a nivel mundial, pero genera aspectos medioambientales adversos, entre los que destaca por su magnitud, la gran cantidad de residuos sólidos generados, denominados escorias. Entre las diferentes tecnologías utilizadas en esta industria, tiene gran relevancia la de fabricación de acero mediante horno de arco eléctrico. Este proceso genera entre 120 y 160 kg de escoria por tonelada de acero producido, siendo de dos tipos: negra y blanca. La escoria negra de acería (ENAC) representa el 90% del total de la escoria generada y es un residuo que se produce en grandes cantidades en el horno de arco eléctrico en la Comunidad Autónoma del País Vasco (CAPV).

La valorización de ENAC actualmente está enfocada, entre otros usos, al empleo como producto final en carreteras y vías públicas o privadas de tráfico rodado (Pasetto y Baldo, 2010), en cementeras como árido de hormigón (Frías y col., 2002), en agricultura como fertilizante en forma de silicato de potasio (Joulazadeh y Joulazadeh, 2010), etc. Una interesante aplicación potencial de estas escorias es su empleo como material base en la construcción de pistas forestales, lo que supondría un gran ahorro de recursos naturales en materiales calizos extraídos de canteras. En lo relativo a esta posible aplicación, el interés actual reside en establecer una metodología que permita conocer y valorar su afcción presente y futura al entorno, ya que se utilizaría en contacto directo con el suelo. Por lo tanto, antes de su uso generalizado, hay que asegurarse de que no supone un riesgo medioambiental para la salud humana ni para los ecosistemas circundantes.

El objetivo final del Proyecto es desarrollar una metodología de envejecimiento acelerado de ENAC que permita la evaluación posterior del impacto medioambiental de la misma en su entorno tras su depósito a la intemperie, a largo plazo, a través de diversos análisis de sus lixiviados. En el trabajo que aquí se presenta, se ha seleccionado una ENAC de reciente producción con dos tamaños de grano. Se ha diseñado y aplicado un procedimiento de envejecimiento acelerado de ENAC por carbonatación, empleando una cámara climática Kesternich, saturada en vapor de agua y CO₂ (g), a 40 °C de temperatura. Para valorar la movilización de especies químicas de la ENAC, antes y después del envejecimiento acelerado, se ha aplicado un proceso de lixiviación acuoso y, finalmente, se han analizado los lixiviados obtenidos.

1. Materiales y métodos. Desarrollo experimental

Inicialmente, durante el año 2010, se realizó un trabajo de búsqueda bibliográfica para recopilar información sobre la influencia de parámetros ambientales determinantes en el comportamiento de una ENAC en contacto con el suelo y para conocer el estado del arte sobre procesos y metodología de envejecimiento acelerado.

Las conclusiones más relevantes extraídas del trabajo bibliográfico fueron:

- No se encontró ningún procedimiento de envejecimiento regulado o normalizado a aplicar a una ENAC.
- La exposición a una atmósfera de CO_2 (g) (carbonatación) es el aspecto ambiental más significativo para producir el envejecimiento de una escoria, dado su carácter básico.
- La capacidad de neutralización ácida (ANC) de la ENAC es una propiedad ácido-base de interés para la posible movilización de especies químicas.

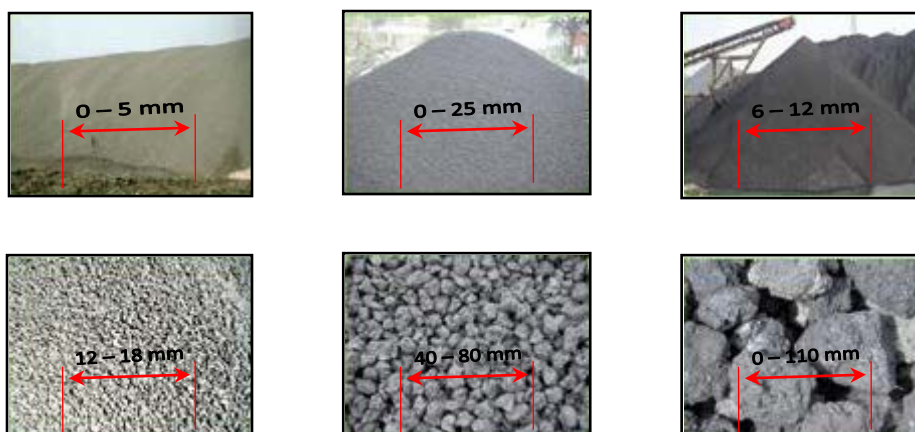
En base al objetivo del Proyecto y a la información bibliográfica procesada, se diseñó una metodología inicial que básicamente consistía en:

- El tratamiento de una ENAC con CO_2 (g) (carbonatación) en una cámara climática, para producir el envejecimiento acelerado de la misma.
- La lixiviación acuosa de la ENAC, carbonatada y original, y posterior análisis de los lixiviados para tratar de evaluar el potencial impacto medioambiental en su entorno.

2.1 ENAC

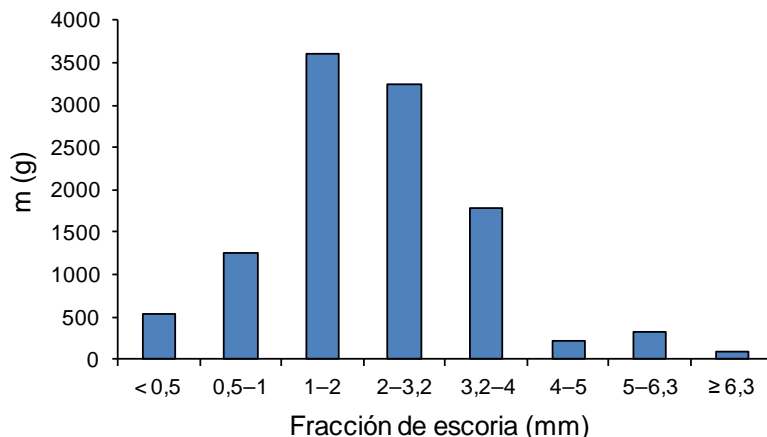
Para poder establecer una metodología de envejecimiento acelerado y ensayar su puesta a punto, fue necesario disponer de muestra de una ENAC tipo. Esta escoria fue facilitada por la empresa Nervacero, situada en Portugalete (Bizkaia), donde la empresa Ballonti S.L. la clasifica en diferentes granulometrías (Figura 1).

Figura 1: Diferentes granulometrías de la ENAC disponible en Nervacero y depósito en planta



En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos del análisis granulométrico en el laboratorio de la fracción original de 0-5 mm procedente de Nervacero.

Figura 2: Análisis granulométrico de la fracción 0–5 mm original de Nervacero



Posteriormente, se preparó una muestra de ENAC a tamaño $< 80 \mu\text{m}$ por molienda y tamizado de la fracción 1–2 mm con el fin de aumentar el área superficial y acelerar el proceso de carbonatación. Esta fracción también se empleó en ensayos de caracterización. En la Figura 3 se muestran los molinos utilizados.

Figura 3: Molino Retsch SM2000 (izquierda) y Molino Retsch ZM 1000 (derecha)



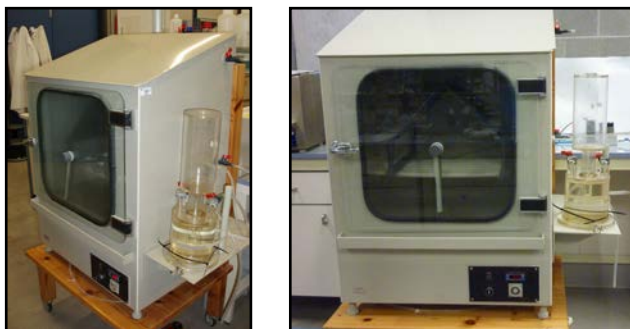
2.2 Carbonatación de ENAC en la cámara climática (Ensayo de envejecimiento)

1.1.1. Condiciones del ensayo de carbonatación

Para someter a la ENAC por primera vez a un proceso de envejecimiento acelerado por carbonatación se empleó una cámara climática Kesternich (Figura 4) donde se fijaron las siguientes condiciones de operación:

- Aporte continuo de CO_2 desde una bombona de este gas, con un caudal de entrada a la cámara de unos 2 l min^{-1} , para crear una atmósfera de elevada concentración del gas en el interior de la cámara ($\approx 90\% \text{ CO}_2$).
- Temperatura: $40 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Humedad relativa: 100 % (saturación).

Figura 4: Cámara climática Kesternich



En cuanto a la ENAC a carbonatar, se seleccionaron 2 submuestras de diferente tamaño:

- Muestra de la fracción original de 1–2 mm molida a un tamaño menor de 80 μm con el objetivo de acelerar el proceso.
- Muestra de la fracción original de 1–2 mm sin moler. Este tamaño es más acorde con el que realmente se podría emplear en una pista forestal. Se trató de evaluar la influencia del tamaño de grano en el proceso de envejecimiento acelerado.

Para contener las muestras a carbonatar, se eligieron cápsulas de aluminio de 9 cm de diámetro y aproximadamente 125 ml de capacidad, como la que se muestra en la Figura 5.

Figura 5: Cápsulas de aluminio para los ensayos de envejecimiento (vacía y con ENAC)



El peso de ENAC en cada cápsula fue de unos 20 g. De este modo, se intentaba asegurar que la escoria estuviera bien extendida sobre la superficie de la cápsula, obteniendo un buen contacto con el CO_2 y el vapor de agua. Para evitar que el agua de condensación dentro de la cámara se introdujera directamente en las cápsulas por goteo, hubo que diseñar y construir un artilugio protector de PVC, como se muestra en la Figura 6.

Figura 6: Sistema protector de PVC en el interior de la cámara climática (izquierda) y cámara en funcionamiento (derecha)

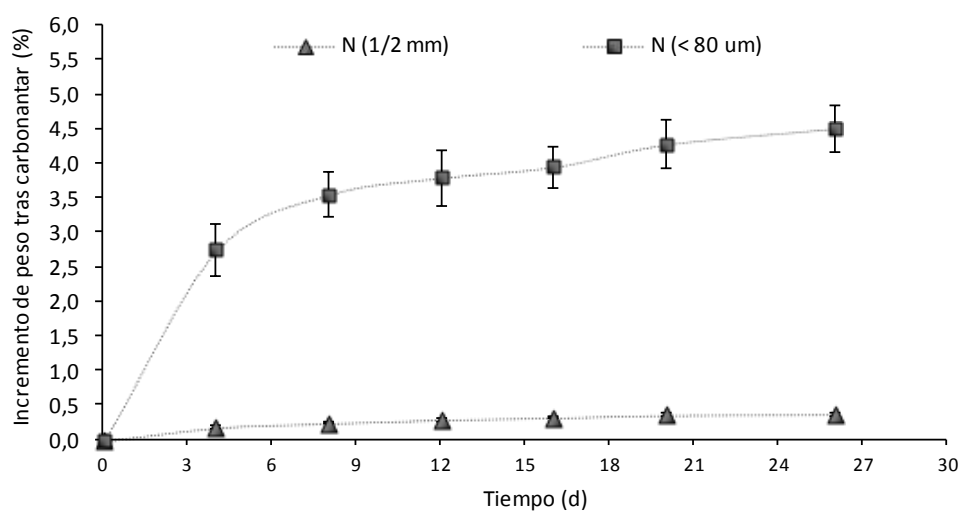


1.1.2. Procedimiento de carbonatación

El procedimiento de envejecimiento acelerado por carbonatación fue aplicado por cuadruplicado a las dos submuestras: una de ellas de grano fino ($< 80 \mu\text{m}$) y la otra de grano grueso (1–2 mm), en las condiciones experimentales anteriormente citadas. Al no disponer de información alguna sobre el comportamiento de la ENAC al carbonatarla y con objeto de tratar de seguir la evolución del proceso hasta un grado muy avanzado, el seguimiento de la carbonatación se realizó gravimétricamente, sacando las cápsulas de la cámara climática periódicamente y, tras su secado a $105 \text{ }^\circ\text{C}$, pesándolas y siendo devueltas a la cámara para continuar el proceso. Éste se dio por finalizado tras 25 días de carbonatación, cuando el incremento de peso de la fracción menor $80 \mu\text{m}$ entre dos pesadas sucesivas fue inferior al 5 % relativo.

En la Figura 7 se representa la evolución del proceso de carbonatación.

Figura 7: Variación de peso de la ENAC frente al tiempo de carbonatación para la muestra de material molido con tamaño inferior a $80 \mu\text{m}$ (\blacktriangle) y para la muestra de la fracción 1–2 mm sin moler (\blacksquare).

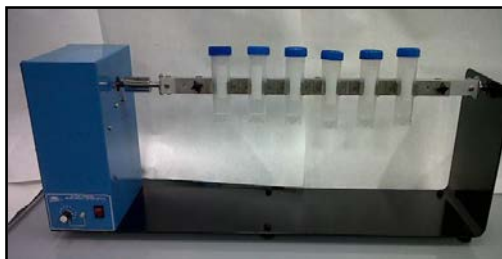


1.1.3. Procedimiento de lixiviación

Se diseñó y se puso a punto un sencillo procedimiento de lixiviación para aplicarlo a la ENAC. Este procedimiento basado en las normas UNE-EN 12457-3 y DIN 38414-S4 es adaptable a pequeñas cantidades de muestra y capaz de procesar simultáneamente varias muestras.

Se utilizó un equipo agitador MRH-04 diseñado para agitar por volteo recipientes cilíndricos, con un rango de revoluciones por minuto (rpm) de 6 a 60 y que se muestra en la Figura 8.

Figura 8: Equipo agitador MRH-04



Las condiciones de operación seleccionadas para la lixiviación fueron las siguientes:

- Eluyente: Agua MilliQ
- Relación $\text{g}_{\text{ENAC}} \text{ml}^{-1}$ eluyente (1/10): $5 \text{ g}_{\text{ENAC}} 50 \text{ ml}_{\text{agua}}^{-1}$
- Agitación: 10 rpm
- Temperatura ambiente ($20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$)
- Duración: 24 h

Tras finalizar la lixiviación, se deja decantar durante 15 ± 5 minutos y se filtra la suspensión a través de un filtro de membrana de $0.45 \mu\text{m}$, empleando una jeringa de filtración a presión. En el extracto acuoso obtenido se procede al análisis químico.

1.1.4. Determinaciones analíticas en la ENAC y en el lixiviado

La primera variable a cuantificar fue la cantidad de CO_2 combinado (carbonatos + bicarbonatos) contenido en la ENAC antes y después de la carbonatación. Para ello, se ha establecido un procedimiento de medida basado en la norma NLT-116/91 aplicable a suelos, pero modificada y adaptada para escorias. El procedimiento consiste básicamente en una calcimetría, por reacción de la ENAC (molida y tamizada a $< 80 \mu\text{m}$) con HCl y medida del CO_2 desprendido, volumétricamente.

Recientemente se está prestando mucha atención al impacto medioambiental de residuos sólidos sobre el medio en el que son depositados, especialmente a través de procesos de lixiviación natural que pueden liberar especies tóxicas como los metales pesados (Birgisdóttir y col., 2006; Hu y col., 2010). El pH del lixiviado es uno de los parámetros más importantes relacionados con la disolución del residuo y la liberación de especies tóxicas, especialmente para valores inferiores a 7. Por ello, la Capacidad de Neutralización Ácida (Acid Neutralizing Capacity, ANC) es considerada una de las propiedades ácido-base del residuo sólido más importante en relación con la movilización de especies tóxicas. La definición de ANC es todavía una cuestión abierta, debido a las complicadas reacciones de neutralización que tienen lugar durante la lixiviación. El problema central radica en que los métodos tradicionales solamente comprenden las reacciones relativamente rápidas que se

producen en las lixiviaciones en el corto plazo. Para las consideraciones a largo plazo hay que tener en cuenta la influencia del tiempo de reacción en la determinación de la ANC. No existe un procedimiento establecido para la determinación de la ANC de una ENAC. Para la determinación de la ANC en el presente trabajo, se diseñó un procedimiento en base al estudio bibliográfico realizado con anterioridad. Consiste en la valoración de una suspensión de 1 g de ENAC (molida y tamizada a $< 80 \mu\text{m}$) en 100 ml de agua desionizada, con HNO_3 1M añadido en alícuotas de 0.5 ml cada 24 horas, con agitación continua, hasta alcanzar un pH final de 8.2 ± 0.1 . A este pH se puede considerar que se neutraliza la alcalinidad de la fase sólida. La duración de cada ensayo puede oscilar entre 2 y 3 semanas.

Para realizar el análisis químico de los dos tipos de ENAC investigados (tipo " $< 80 \mu\text{m}$ " y tipo " $1-2 \text{ mm}$ ") se mezclaron por separado las cuatro submuestras que se ensayaron para cada uno. Así, para cada tipo de ENAC estudiado se obtuvo una sola muestra final de ENAC carbonatada y una sola muestra de lixiviado.

En las fracciones sólidas (escoria) se determinaron el CO_2 combinado y la capacidad de neutralización ácida (ANC), según los procedimientos citados.

En los lixiviados se determinaron los siguientes parámetros:

- pH utilizando un pH-metro Crison GLP 21+.
- Conductividad mediante un conductímetro Crison GLP 31.
- La concentración de los siguientes elementos: Mg, Na, K, B, Al, Ba, Sr, Li, Ti, W, V, Mo, Se, Zn, Cd, Cr, Ni, Pb, Mn, Fe, Co, Cu, Tl, Ag, As, Sb y Sn empleando un ICP/MS Perkin Elmer, Elan 9000.
- La concentración de los elementos Si y Ca mediante un ICP Perkin Elmer, Optima 2000 DV.

2. Resultados y Conclusiones

En la tabla 1 se muestran los resultados de la cantidad de CO_2 combinado y capacidad de neutralización ácida en ambas muestras de ENAC antes y después de someterse al proceso de carbonatación acelerada.

Se observa como el incremento de peso durante la carbonatación de la submuestra $< 80 \mu\text{m}$ ha sido del 4,5 %. De este valor, el incremento de peso correspondiente al CO_2 combinado ha sido del 3,4%; por lo tanto, éste representa el 75 % del incremento de peso total, siendo el resto presumiblemente agua. Esta relación es similar al 71 % que se obtendría si el aumento se debiera a H_2CO_3 (ó $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$).

Asimismo, se aprecia que el incremento de CO_2 combinado debido a la carbonatación ha sido solamente del 0,2% en la fracción gruesa ($1-2 \text{ mm}$) (en comparación con el 3,4% en la fracción fina). Esto evidencia que, en igualdad de condiciones, a menor tamaño de grano mayor es el grado de carbonatación.

Por otro lado, se pone de manifiesto como las ANC descienden en mayor grado a medida que se lleva a cabo el proceso de carbonatación. Esta tendencia se repite del mismo modo en los pH de los lixiviados (Tabla 2).

Tabla 1. Determinación de CO₂ combinado y de ANC en ENAC de Nervacero

ENAC	O (< 80 µm)	C (< 80 µm)	O (1–2 mm)	C (1–2 mm)
CO ₂ (%)	1,4	4,8	1,4	1,6
ANC (mmol H ⁺ g ⁻¹)	3,3	2,3	3,3	2,9

Nota: O = Original sin carbonatar; C = Carbonatada

En la tabla 2 se recogen los resultados de pH y conductividad de los distintos lixiviados ensayados. De los resultados de la conductividad de los lixiviados de la fracción fina se desprende que la cantidad total de sales solubilizadas decrece al aumentar el grado de carbonatación.

Tabla 2. Resultados de los lixiviados en ENAC de Nervacero

Lixiviado	O (1–2 mm)	C (1–2 mm)	O (< 80 µm)	C (< 80 µm)
pH	11,0	9,5	11,8	9,8
Conductividad 25 °C (µS cm ⁻¹)	210	176	752	228

Nota: O = Original sin carbonatar; C = Carbonatada

En la tabla 3 se recogen los resultados del análisis por elementos realizado en los lixiviados de las dos muestras de ENAC ensayadas. Así, los resultados del análisis “elemental” realizado a los (1) lixiviados de la ENAC sin carbonatar, (2) ENAC sin moler (1–2 mm) y (3) ENAC molida y tamizada (< 80 µm), muestran que la solubilización de “elementos” es significativamente mayor en la fracción fina, en casi todos los casos.

Los resultados del análisis “elemental” de los lixiviados de la ENAC de la fracción fina (< 80 µm), sin carbonatar y carbonatada, indican que se han producido cambios estructurales en la ENAC tras la carbonatación, con dos tendencias principalmente:

- Se reduce la solubilización de Ca, Ba, Sr y Al (por posible formación de carbonatos poco solubles), K, W, Mo y Fe.
- Aumenta la solubilización de Mg, Na, Si (silicatos) y B (Boratos). Además, no varían significativamente los contenidos de V, Se y Cr mientras que los de Zn, Cd, Ni, Pb, Mn, Co, Cu, Tl, Ag, As, Sb, y Sn han sido prácticamente indetectables.

Tabla 3. Resultados del análisis “elemental” en los lixiviados en ENAC de Nervacero

Elemento (mg kg ⁻¹ ENAC)	O (1–2 mm)	C (1–2 mm)	O (< 80 µm)	C (< 80 µm)
Ca	351	234	802	141
Mg	7,7	69,3	0,7	157
Na	45,6	54,7	85,4	176
K	15,7	12,5	30,1	9,7
Si	128	65	71	130
B	8,7	8,0	12,2	27,8
Al	5,0	2,1	67,6	0,5
Ba	2,70	1,96	9,57	1,04
Sr	1,2	1,1	3,7	0,60
Li	< 0,04	0,04	0,06	0,08
Ti	0,02	0,01	0,02	0,03
W	0,46	0,50	5,9	2,0
V	1,30	0,96	1,67	2,08
Mo	0,10	0,21	1,25	0,50
Se	0,035	0,045	0,092	0,080
Zn	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Cd	< 0,009	< 0,009	< 0,009	< 0,009
Cr	0,06	0,04	0,07	0,11
Ni	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Pb	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Mn	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Fe	1,1	0,84	2,5	0,60
Co	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Cu	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Tl	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Ag	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
As	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Sb	0,03	0,02	0,04	0,03
Sn	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005

Nota: O = Original sin carbonatar; C = Carbonatada

3. Conclusiones

Si se considera que el tamaño de grano medio de una ENAC que se utilizaría como base en una pista forestal fuese de 10 mm (o mayor) se puede estimar que, con alta probabilidad, el proceso natural de carbonatación del material depositado en el suelo, a la intemperie, tardaría décadas en alcanzar el grado de carbonatación logrado mediante un envejecimiento acelerado como el aquí descrito.

Agradecimientos

Agradecemos la financiación recibida por el Gobierno Vasco a través del proyecto BERRILUR-Etortek III IE10-273.

Referencias

- Birgisdóttir, H., Pihl, K.A., Bhandar, G., Hauschild, M.Z., & Christensen, T.H. (2006). Environmental assessment of roads constructed with and without bottom ash from municipal solid waste incineration. *Transp. Res.* 11, 358–368.
- Frías, M., Sánchez, M.I., & Uría, A. (2002). Study of the instability of black slags from electric arc furnace steel industry. *Materiales de Construcción*, 267, 79–84.
- Hu, Y., Li, G., & Zhong, Y. (2010). Utilization of municipal solid waste incineration bottom ash as road construction materials. *Conference on Mechanic Automation and Control Engineering (MACE)*. Wuhan (China). 1370–1373.
- Joulazadeh, M.H., & Joulazadeh, F. (2010). Slag; value added steel industry byproducts. *Arch. Metall. Mater.* 55 (4), 1137–1145.
- Pasetto, M., & Baldo, N. (2010). Recycling of steel slags in road foundations. *Environ. Eng. Manage. J.* 9 (6), 773–777.

Correspondencia (Para más información contacte con):

Luis Gurtubay Bustinduy
Phone: + 34 946 01 4117
E-mail address: luis.gurtubay@ehu.es