

02-038

INFLUENCE OF THE PROCESS ON WASTE SUSTAINABILITY: STEEL SLAG CASE STUDY

Diaz Piloñeta, Marina (1); Terrados Cristos, Marta (1); Ortega Fernández, Francisco (1);
Martínez Huerta, Gemma M. (1)

(1) Universidad de Oviedo

BOF (Blast Oxygen Furnace) slag is the main solid waste of steel industry. The amount of BOF slag produced ranges between 0.1 and 0.2 per tonne of steel produced. These rates translate into the generation of million tonnes of BOF slag around the world that are usually accumulated in landfills. The main issue regarding the use of BOF slag is its free lime content. In the presence of water, this lime hydrates and therefore slag volume increases. This limits its applications in the construction and civil engineering sector. For this reason, one of the main solutions is to pre-treat the slag to stabilize its free lime content. However, these treatments are cost effective and involve other environmental problems or long periods of time. This research analyzes the causes of this lime generation and the parameters of the steel production process that condition its formation. Knowing these factors would imply a reduction in the generation of this lime and therefore a direct valorization of the slag at the end of the process.

Keywords: BOF slag; circular economy; free lime; steel production.

INFLUENCIA DEL PROCESO EN LA SOSTENIBILIDAD DE LOS RESIDUOS: EL CASO DE LA ESCORIA DE ACERÍA

La escoria BOF (Blast Oxygen Furnace) es el principal residuo sólido de la industria siderúrgica. Por cada tonelada de acero se generan entre 0.1 y 0.2 kg de escoria. Esto se traduce en millones de toneladas de escoria generada en todo el mundo que actualmente se acumula sin apenas valorización. El principal problema que condiciona la reincorporación de este material en el ciclo productivo es su contenido en cal libre. En presencia de agua esta cal se hidrata produciendo un aumento de volumen que limita sus aplicaciones en el sector de la construcción e ingeniería civil. Por este motivo, una de las principales soluciones normalmente aplicadas para dar salida a este residuo es someterlo a un pretratamiento de estabilización de su contenido de cal libre. Sin embargo, estos tratamientos llevan implícito un alto coste, tanto ambiental como económico, o bien largos periodos de tiempo. Esta investigación analiza las causas de formación de esta cal y los parámetros del proceso de producción del acero que condicionan su formación. Conocer estos factores implicaría una reducción de la generación de esta cal y por tanto una valorización directa de la escoria a la salida del convertidor.

Palabras clave: Escoria BOF; cal libre; producción de acero.

Correspondencia:

Agradecimientos: Este trabajo ha sido subvencionado a través del programa de “Ayudas para Grupos de Investigación de Organismos del Principado de Asturias” (GRUPIN 2021-2023) de la Fundación para el Fomento de Asturias de la Investigación Científica Aplicada y la Tecnología (FICYT) -Gobierno del Principado de Asturias, (Ref: SV-PA-21-AYUD-2021-50953). Proyecto financiado por la Unión Europea a través del Fondo Europeo de Desarrollo Regional.



©2022 by the authors. Licensee AEIPRO, Spain. This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Introducción

La industria siderúrgica, como industria primaria masiva, genera, de manera inherente al proceso productivo, una gran cantidad de residuos. Estos residuos se producen en diferentes escenarios de la cadena productiva pero destacan, por su gran volumen de generación (90% del total de residuos producidos), las escorias. Se trata de materiales sólidos que, a nivel mundial, representan más de 400 millones de toneladas al año (Worldsteel Association, 2021).

Las escorias son residuos sólidos compuestos principalmente de sílice, óxido de calcio, óxido de magnesio y óxidos de aluminio y hierro. En función del tipo de proceso de producción del acero se diferencian varias tipologías (Schoeman et al., 2021). En líneas generales, el acero se puede obtener a partir de dos materias primas fundamentales: mineral de hierro y chatarra.

La producción de acero a partir de mineral de hierro es lo que se conoce como proceso integral, a través del horno alto y el horno básico de oxígeno, donde se genera, respectivamente, la escoria BF (*Blast Furnace*) y la escoria BOF (*Basic Oxygen Furnace*), mientras que partiendo de la chatarra se utiliza el horno de arco eléctrico (proceso electro-siderúrgico) donde se genera escoria EAF (*Electric Arc Furnace*). Aunque todas se producen en grandes cantidades, la tasa de reutilización es muy diferente. Por ejemplo, el uso de las escorias BF es del 76%, mientras que las escorias BOF se reutilizan en menos del 21% (G. Li & Guo, 2014).

Hasta el momento, alrededor del 70% de la producción mundial de acero depende directamente de la ruta integral, ya que la disponibilidad de chatarra limita la producción de los hornos de arco eléctrico al 30% de la demanda mundial (Branca et al., 2020). En el proceso, la cantidad de escoria BOF producida oscila entre 100 y 200 kg por tonelada de acero (Das et al., 2007), puesto que está fuertemente ligada a las condiciones y parámetros del proceso. Mientras que en Alemania se reportan aproximadamente 109 kg/t de acero, en China se asciende hasta los 140 kg/t (Ehrenberg, 2021).

Además, la producción de acero ha aumentado considerablemente en los últimos años y se prevé que el ratio de generación de escoria BOF también lo haga y se sitúe entre 200 y 250 kg por tonelada de acero (Satish Kumar et al., 2019).

Las principales aplicaciones relacionadas con este material tienen su foco en el campo de la construcción y la ingeniería civil, como árido para la fabricación de hormigón y cemento, o en carreteras (Naidu et al., 2020). Sin embargo, varios estudios demuestran como la presencia de cal libre y magnesia en su composición química comprometen la estabilidad de las estructuras y construcciones en las que se emplea esta escoria si ésta no es debidamente estabilizada con anterioridad (Gautier et al., 2013). La presencia de fósforo limita también su reutilización a nivel interno. Por lo tanto, la salida del material es mínima.

Debido a esta problemática, se han desarrollado multitud de estudios analizando la aplicación de tratamientos que limiten la expansión volumétrica de la escoria BOF para que pueda ser utilizada como árido en la construcción. Para evitar esta expansión, el contenido de cal libre debe reducirse hasta un 2-3%, aunque las restricciones dependen de la aplicación de destino y el país. Sin embargo, aunque se obtienen resultados satisfactorios reduciendo el contenido en cal libre de la escoria, no está clara la ganancia ambiental del sistema. Esta investigación realiza una revisión sobre los diferentes métodos de estabilización de la escoria BOF realizados actualmente en la industria con el fin de comprobar la sostenibilidad global de su aplicación. Al mismo tiempo analiza las causas de formación de esta cal y los parámetros del proceso de producción del acero que condicionan su formación. La introducción de los nuevos

procesos, su complejidad y sus costes económicos y ambientales determinarán su posibilidad de utilizar estos métodos o, en otro caso, de acudir a nuevas formas de valorización.

Generación y características de la escoria BOF

Proceso de producción

Para comprender las causas de aparición de la cal libre, es necesario analizar el proceso de formación de la escoria BOF. El acero es una aleación de hierro y carbono (menos de un 2%), cuyo proceso de producción está condicionado por la materia prima de partida. En la actualidad, se diferencian dos rutas o procesos principales (Yellishetty et al., 2010) (Figura 1): la ruta integral, formada por el horno alto y el horno de oxígeno básico (BF-BOF), y la ruta electro-siderúrgica, con el horno de arco eléctrico (EAF).

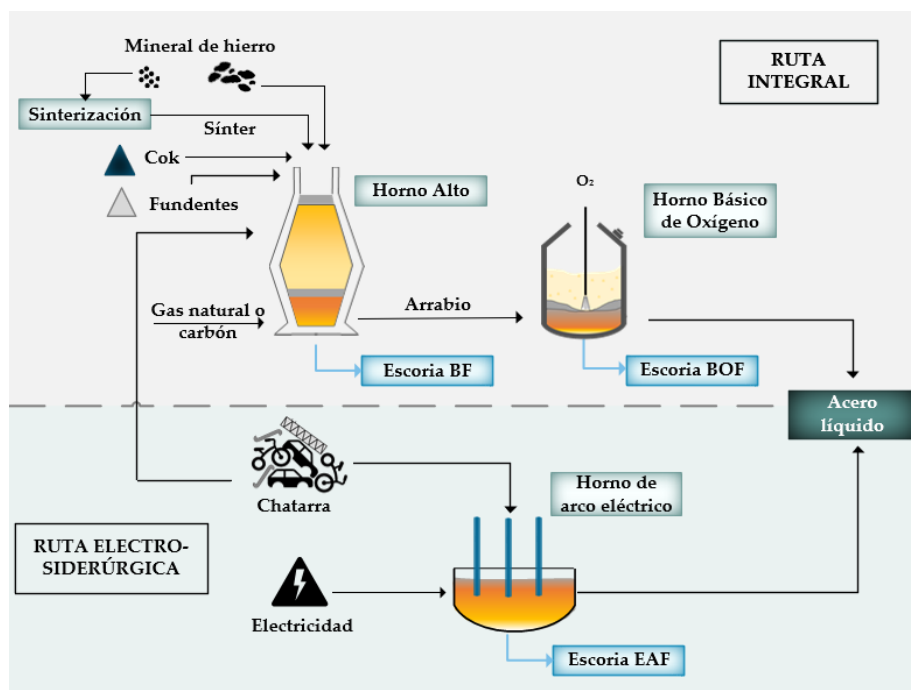


Figura 1. Esquema simplificado del proceso de producción del acero.

El proceso integral comienza con el tratamiento del mineral de hierro y su introducción en el horno alto. El hierro no se presenta como elemento puro en la naturaleza, sino que normalmente se encuentra en forma de óxidos. La función del horno alto (*Blast Furnace*, BF) es eliminar este oxígeno del mineral para obtener el arrabio, una aleación de hierro y carbono aún en estado líquido (Russell & Vaughn, 2013), con un contenido en carbono entre el 4,2% y el 4,8%.

A continuación, es necesario convertir ese arrabio en acero mediante la reducción de su contenido en carbono, proceso también conocido con el nombre de afino. El método más empleado en la actualidad es el proceso Linz-Donawitz (LD) que se realiza en un convertidor u horno básico de oxígeno (*Blast Oxygen Furnace*, BOF) (Snigdha et al., 2019). El arrabio rico en carbono, obtenido en el horno alto, es transportado a la acería en vagones-torpedo. Además, de un cuarto a un tercio de la entrada al horno es chatarra, cargada antes de que el arrabio sea vertido desde la cuchara hasta el horno.

Una vez que el material está cargado, se introduce una lanza que inyecta oxígeno puro al 99% a alta velocidad aumentando la temperatura hasta 1600–1700°C. Todos los elementos presentes en el arrabio caliente cargado en el convertidor son termodinámicamente muy inestables con respecto a sus óxidos cuando se exponen al chorro de oxígeno y a las altas temperaturas de funcionamiento (Snigdha et al., 2019). Así, C, Si, Mn, P y el propio Fe tienden

a oxidarse muy rápidamente para formar, respectivamente, CO (o CO₂), SiO₂, MnO, P₂O₅ y FeO (o Fe₂O₃).

Para eliminar los elementos químicos no deseados, el convertidor también se carga con fundentes durante los ciclos de soplado (Dogan et al., 2009). Los más utilizados son la caliza (CaCO₃), empleada como refrigerante; la cal (CaO), que facilita la captación de impurezas en la escoria; y la dolomía (CaMg(CO₃)₂), que protege el refractario mediante la aportación de óxidos de magnesio (MgO) y también sirve como refrigerante.

Las impurezas se combinan con la cal viva formando la escoria BOF y reduciendo la cantidad de sustancias indeseables en el acero final. Los óxidos formados pueden ser ácidos, básicos o anfóteros (se comportan como ácidos en medio básico y como bases si están en medio ácido) pero deben estar en la combinación adecuada para que la escoria cumpla su cometido en el convertidor (Dogan et al., 2009).

La escoria resultante del proceso flota sobre el acero fundido. Después de retirar todo el acero, la escoria líquida se vierte en las cucharas y es sometida a un proceso de enfriamiento que varía según la planta. El proceso más habitual consiste en enviarla a un foso donde se deja enfriar lentamente hasta alcanzar temperaturas inferiores a 50°C para transportarla después a la planta de procesado (CEDEX, 2012). Allí, la parte férrica se separa mediante electroimanes, recuperando el hierro para volver a enviar al convertidor. La parte restante puede ser sometida a diferentes tratamientos físicos, machaqueo, trituración o cribado, reduciéndola normalmente a tamaños inferiores a 50mm.

Características fisicoquímicas

La escoria BOF es un material de tipo granular, de color gris claro, en estado seco, que tiene una cierta porosidad y textura rugosa. Las partículas tienen forma angular, con escasa presencia de lascas.

Las propiedades físicas de la escoria dependen de su composición química, así como del método de enfriamiento. La escoria enfriada con agua da como resultado una sustancia porosa y de baja densidad, mientras que si se enfría en condiciones atmosféricas, tiende a ser dura y densa (Naidu et al., 2020).

La densidad aparente de la escoria BOF varía entre 3-3,6 g/cm³. Tiene una alta gravedad específica, debido principalmente a su elevado contenido en hierro, así como una alta resistencia mecánica y a la abrasión (Ko et al., 2015).

Se puede representar por el sistema cuaternario CaO–MgO–SiO₂–FeO (Wang et al., 2010). Sin embargo, las proporciones de estos óxidos, y la concentración de otros componentes minoritarios, difieren de un sitio a otro e incluso durante distintos períodos de tiempo en la misma planta. Esto se debe a la naturaleza variable de las condiciones del horno, y las fuentes de mineral y chatarra utilizadas en el proceso, que hacen que varíen las características de las reacciones químicas que ocurren en el convertidor. En la Tabla 1 se muestra la composición media de la escoria BOF generada en diferentes plantas de producción de acero alrededor del mundo.

Tabla 1. Composición media de la escoria BOF.

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	P ₂ O ₅	Calibre	Referencia
43,6	13,9	1,8	1,4	24,1	-	2,4	-	-	(Doucet, 2010)
40,0	13,0	2,5	5,0	29,0	-	6,0	1,0	-	(De Windt et al., 2011)
47,5	11,8	2,0	6,3	22,6	-	1,9	2,7	5,0	(Mahieux et al., 2009)
48,0	16,0	1,2	5,2	16,0	-	5,9	0,5	-	(CEDEX, 2012)
52,3	15,3	16,2	-	16,2	-	0,4	3,1	10,0	(Reddy et al., 2006)
47,9	12,16	1,2	0,8	-	26,3	0,3	3,3	-	(Das et al., 2007)
45,8	11,0	1,9	6,5	-	-	5,3	1,7	-	(Ito, 2015)

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	P ₂ O ₅	Calibre	Referencia
31,7	9,1	1,6	6,0	35,5	-	3,4	-	-	(Huijgen et al., 2005)
40,1	17,8	2,0	6,3	6,6	12,9	6,5	1,1	3,9	(Nicolae et al., 2007)
45,0	11,1	1,9	9,6	10,9	10,7	3,1	-	-	(Tossavainen et al., 2007)
11,0	9,3	2,3	12,7	26,2	-	1,8	0,3	3,4	(Brand & Roesler, 2015)

Se trata de materiales con una alta alcalinidad, cuyo componente mayoritario son los óxidos de calcio (37-47% en peso de CaO), aunque, en menor medida, esta basicidad también viene aportada por su contenido en óxidos de magnesio (3–8% en peso de MgO).

Otro componente fundamental es el hierro (Fe), tanto en forma de metal libre, como combinado en forma de óxidos. Durante la conversión del arrabio en acero hay un porcentaje del hierro que no puede recuperarse. Este porcentaje aparece reflejado en la composición química de la escoria. Dependiendo de la eficiencia del horno, el contenido de óxidos de hierro (FeO/Fe₂O₃) puede llegar a alcanzar el 30% en peso. Su contenido en sílice (SiO₂) oscila entre el 11 y el 17%, y como componentes minoritarios se encuentra la alúmina (Al₂O₃), los óxidos de manganeso MnO, ambos en rangos similares entre 1–5%, y los óxidos de fósforo (0,6 – 2%).

Desde el punto de vista mineralógico, la escoria BOF está compuesta por distintas fases, principalmente silicatos bicálcicos (Ca₂SiO₄, en adelante C₂S) y tricálcicos (Ca₃SiO₅, en adelante C₃S), wustita (Fe_(1-x)O), ferrita bicálcica (Ca₂Fe₂O₅, en adelante C₂F) y cal (CaO). También se pueden llegar a identificar algunas fases menores como periclasa (MgO), cuarzo (SiO₂), o Fe₃O₄ (Belhadj et al., 2014). La presencia de este último compuesto explica el comportamiento magnético de las escorias BOF y también la dificultad de trituración que presentan dichos materiales.

El principal mineral presente es el polimorfo β-C₂S (Shi, 2002). A diferencia de otras escorias, como la escoria de horno eléctrico, la escoria BOF contiene en la mayoría de los casos la forma β. Por lo general, β-C₂S cambia a γ-silicato por debajo de 675°C durante el enfriamiento. Sin embargo, esta desintegración no se da si hay un alto contenido de Fe_(1-x)O y otras impurezas que inhiben la reacción.

El contenido en Ca se presenta en forma de cal libre, cal hidratada o cal combinada formando distintos compuestos (Ko et al., 2015). La cantidad de cal libre (cal no hidratada, f-CaO) puede fluctuar desde el 1% hasta más del 15%, dependiendo del lote y planta. La presencia de esta fase es el principal motivo de la baja tasa de valorización de la escoria BOF.

Métodos de estabilización

El agua y el aire desencadenan en la escoria procesos de hidratación y carbonatación, respectivamente, convirtiendo la cal libre presente en la escoria en hidratos y carbonatos estables, aumentando el volumen de la escoria y provocando el agrietamiento del material, lo que limita considerablemente sus aplicaciones.

En presencia de agua (1), la cal se hidrata y forma hidróxido de calcio (Ca(OH)₂), que produce una expansión volumétrica al tener una densidad inferior. A medida que el Ca(OH)₂ reacciona con el CO₂ de la atmósfera, se convierte en carbonato de calcio (CaCO₃) (2), aumentando aún más su volumen. Algunos autores (Akin Altun & Yilmaz, 2002) afirman que la cal libre puede reaccionar con el H₂O y el CO₂ de la atmósfera (3) durante varios meses en condiciones atmosféricas normales.





Desde un punto de vista ambiental el almacenamiento de las cantidades generadas no es sostenible, de modo que se han realizado multitud de estudios analizando la aplicación de tratamientos que limiten la expansión volumétrica de la escoria BOF para que pueda ser utilizada como árido en la construcción. Para ello, el contenido de cal libre debe reducirse hasta alcanzar un 2-3%, aunque las restricciones dependen de la aplicación y el país.

Meteorización natural o acelerada

Uno de los métodos más comunes y sencillos, es la meteorización o envejecimiento natural de la escoria mediante su almacenamiento en pilas a la intemperie, para someterla a unas condiciones atmosféricas normales.

Sin embargo, el aire y el agua de lluvia que lixivia la pila al reaccionar con los óxidos dan lugar a una fina capa dura de carbonato de calcio que dificulta la penetración del agua en las capas más profundas y retrasa la estabilización en el interior de la pila. La diferencia de las condiciones de envejecimiento entre las capas más superficiales y profundas hace que aumente el tiempo necesario para alcanzar valores de cal libre razonables hasta 2-3 años para completar su estabilización (Alex et al., 2021).

Para intentar acelerar este proceso, se desarrolló un método (ACERITA) que consiste en disponer la escoria en finas capas y realizar un regadío y una agitación mecánica para favorecer las reacciones de hidratación y carbonatación en todo el material (Silveira et al., 2004). El nivel y la periodicidad de hidratación y aireación son controlados y programados consiguiendo una estabilización más rápida. No obstante, este método de envejecimiento natural acelerado lleva implícitos serios problemas desde el punto de vista logístico, puesto que se necesitan grandes superficies y maquinaria pesada para llevarlo a cabo a nivel comercial. Por ello, se han desarrollado otros procesos focalizados en reducir el espacio necesario para el tratamiento.

En Japón se llevaron a cabo los primeros ensayos de estabilización de la escoria con vapor de agua. El proceso consiste en inyectar el vapor durante 48 horas por la parte inferior de una pila de escoria cubierta con plásticos (Sasaki & Hamazaki, 2015). El ciclo completo se desarrolla en 6 días, incluyendo el apilamiento de la escoria, la cobertura con plásticos, la inyección de vapor, el enfriamiento por aire y la retirada del material. Las moléculas de vapor de agua penetran mejor en la pila, por lo que se reduce considerablemente el tiempo de estabilización. Sumitomo desarrolló un método basado en la misma premisa, pero con vapor a presión (Sasaki & Hamazaki, 2015). La escoria se introduce en una autoclave donde se inyecta el vapor a una presión de 0,5 MPa durante 3 horas. Aunque da resultados muy similares al método anterior, se reduce el consumo de vapor y los tiempos de ejecución.

Granulación

El enfriamiento rápido de la escoria evita la formación de compuestos cristalinos, obteniéndose un material vítreo menos expansivo (Patil et al., 2018). La forma más común de granulación utiliza agua para fragmentar y apagar la escoria fundida mediante su vertido en un tanque de lavado con agua a presión. El material resultante se deshidrata y se seca reduciendo su contenido en agua hasta alcanzar niveles aceptables para su almacenamiento o vertido. Este método es el más utilizado en el caso de la escoria BF para su utilización en la producción de cemento o clínker.

Sin embargo, el coste de capital de los sistemas de granulación húmeda es relativamente alto por la complejidad del sistema (depósitos de agua, torres de refrigeración y sistemas de lavado de H₂S). Además, exige importantes costes de funcionamiento debido al consumo de agua (normalmente se necesitan 10 toneladas de agua por tonelada de escoria), el elevado mantenimiento del equipo (debido a la agresividad de los lixiviados) y el consumo energético (por la necesidad de secar la escoria) (Faucher et al., 2016).

En las últimas décadas se han llevado a cabo importantes labores de investigación en el ámbito de la granulación de escorias en seco. Los métodos pueden clasificarse, en términos generales, como (Faucher et al., 2016): granulación mecánica, granulación centrífuga y atomización por aire. Los dos primeros métodos únicamente se han desarrollado e implementado para la granulación de escorias BF, puesto que el mayor contenido en hierro metálico de la escoria BOF limita su aplicación (Faucher et al., 2016).

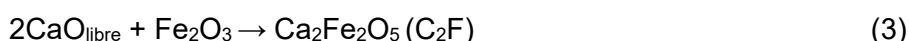
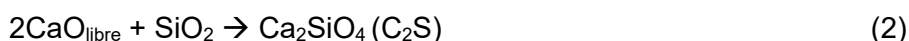
La tecnología de atomización por aire fue desarrollada en Japón por *Mitsubishi Heavy Industries* y *Nippon Kokan KK*. En este método, se vierte una fina lámina de escoria fundida desde un distribuidor y se atomiza mediante un chorro de aire a alta velocidad (Vadillo, 2019). En los últimos años, *Ecomaister* ha tenido éxito en la comercialización e implementación de esta tecnología (Kim et al., 2013). Inicialmente se planteó para la escoria EAF, pero se ha llegado a aplicar también para la escoria BOF.

El principal inconveniente radica en que la formación de la cal libre solo se puede evitar en escorias con un bajo índice de basicidad (inferior a 4), y se obtiene un material muy fino, con tamaños de grano de entre 0,5–5mm lo que dificulta su aplicación. Además, la granulación de la escoria BOF no es un proceso sencillo y requiere una logística compleja. La escoria enfriada rápidamente puede o no cristalizar, dependiendo de su composición química (Gautier et al., 2013). Una escoria rica en sílice, como la escoria de alto horno, puede enfriarse para formar un vidrio fácilmente, mientras que una escoria rica en CaO, como es la escoria BOF, rara vez se vitrifica.

Inyección de sílice

Mediante el proceso de inyección de arena de sílice se lleva a cabo un cambio en la mineralogía de la escoria BOF en estado fundido y se consigue un mayor rendimiento que en los procesos de granulación. El principio de este proceso consiste en aglutinar la cal y el magnesio libre en una matriz estable de silicatos de calcio.

La sílice presente en la arena se combina con la cal libre de la escoria BOF (1) dando lugar a la formación de silicatos bicálcicos (C_2S) (Silveira et al., 2004). En el proceso también se emplea oxígeno que cumple una doble función puesto que, además de ser el gas portador de la arena, también se utiliza para oxidar el hierro metálico (2) de la escoria y favorecer la generación de ferrita bicálcica (3).



Thyssen Krupp y FEhS fueron los primeros en implementar este proceso, cuya finalidad era principalmente reducir la basicidad de la escoria a valores inferiores a 3 para poder ser empleada en la construcción de carreteras, según los requisitos de la legislación alemana (Motz & Geiseler, 2001). La cantidad de adición de arena depende del contenido de cal libre de la escoria. De media se necesitan entre 130-140 kg de arena por tonelada de escoria líquida, junto con un consumo de oxígeno de entre 0,8 y 1 m³/t de escoria, para reducir la basicidad de la escoria de 4,5 a menos de 3 y generar una escoria con menos del 2% de cal libre en estado sólido (Mudersbach et al., 2011).

El factor más crítico en este método es el tiempo que transcurre entre el vertido de la escoria y la inyección de arena, puesto que debe realizarse en periodos muy cortos. Además, el problema de este método vuelve a ser su coste económico y ambiental. Por una parte, para conseguir la reacción entre la sílice y la cal libre y, en consecuencia, el desarrollo de una nueva fase mineralógica C_2S , es necesario que los materiales estén constantemente agitados, lo que requiere un gasto energético.

Además de la necesidad de extracción de un recurso natural, como es la arena de sílice, las reacciones que tienen lugar durante el proceso son exotérmicas, pero, en la mayoría de las

ocasiones, el calor generado no es suficiente como para mantener la escoria en estado líquido y conseguir una reacción completa entre la cal libre y la sílice. Por ello, son necesarias fuentes externas de calor, como la adición de aluminio o de siliciuro de hierro, lo que aumenta considerablemente el coste del proceso. Por otra parte, tiene el inconveniente de que los volúmenes de escoria final generados son más altos.

En la Tabla 2 se resumen los métodos de estabilización analizados junto con los inconvenientes de cada uno de ellos.

Tabla 2. Métodos de estabilización de la escoria BOF.

Método	Proceso	Inconvenientes
Meteorización natural	Almacenamiento de la escoria en pilas a la intemperie	Periodos de tiempo muy largos (2-3 años)
Meteorización acelerada (ACERITA)	Disposición en finas capas, regadío y agitación mecánica	Necesidad de grandes superficies y maquinaria pesada
Estabilización con vapor de agua	Inyección de vapor (48h) en pila de escoria cubierta por plástico (6 días) o inyección de vapor a presión (3 horas)	Importantes costes de operación e inversión inicial
Granulación húmeda	Vertido de la escoria fundida en tanques de lavado con agua a presión	Explosiones, generación de H ₂ S y alta complejidad del sistema de operación. Difícil de aplicar a la escoria BOF
Granulación seca	Atomización de escoria fundida mediante chorro de aire a alta velocidad	Proceso de granulación de la escoria BOF es complejo. Solo aplicable a escorias con bajo índice de basicidad. Material resultante muy fino.
Inyección de sílice	Mezcla de arena de sílice y oxígeno con escoria fundida para atrapar la CaO y el MgO libres en silicatos estables	Necesidad de extracción de arena. Eficacia del método cuando la escoria comienza a enfriarse. Generación de más volumen de material.

Causas de la formación de la cal libre

Todos los métodos de estabilización analizados obtienen resultados satisfactorios reduciendo el porcentaje de cal libre de la escoria. Sin embargo, o bien llevan implícitos altos costes de ejecución y operación, o requieren el tratamiento previo del material, lo que también lleva asociado importantes costes económicos y ambientales. Además, en muchas ocasiones, necesitan extraer nuevas materias primas para lograr resultados satisfactorios.

Por otro lado, los autores concuerda en que estos métodos pueden ayudar a aliviar en cierta medida los problemas de hinchamiento a largo plazo pero no garantizan necesariamente la estabilidad volumétrica de la escoria (Yildirim & Prezzi, 2015).

Por tanto, la solución no puede pasar por la búsqueda de mecanismos que traten el problema una vez ya se ha producido, sino que es necesario cambiar la forma de producción de modo que no sea necesario tratar la escoria residual sino que se produzca un subproducto de características adecuadas para su uso directo, abordando el problema desde su raíz.

La escoria BOF tiene propiedades físicas y químicas definidas, en gran medida, por la relación CaO/SiO₂ que gobierna su rendimiento (índice de basicidad). El convertidor necesita mantener una escoria fluida de alta basicidad (alto contenido de CaO) para controlar la gran cantidad de dióxido de carbono CO generado y asegurar la eliminación del fósforo y azufre

(cuanto mayor sean éstas, mayor cantidad de cal será necesario aportar) (Kitamura et al., 2009). Por ello, se intenta mantener una relación CaO/SiO_2 superior a 3 en la escoria final. El contenido de cal libre aumenta bruscamente al aumentar la relación CaO/SiO_2 de 3,5 a 4,5 (Inoue & Suito, 1995). Por lo general, las escorias BOF con una basicidad entre 3,1 y 3,5 contienen entre un 7 y un 13 % de cal libre (Reddy et al., 2006).

Otro elemento a tener en cuenta es la cantidad de sílice (SiO_2) presente en el baño. Durante el proceso, el hierro y el silicio se oxidan inicialmente para formar una escoria líquida ácida, predominantemente binaria, que flota sobre el metal caliente (Z. Li et al., 2022). Los fundentes “neutralizan” este compuesto, produciendo un multicomponente básico: $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$.

El método de enfriamiento también afecta a la cal libre generada. La manipulación convencional de las escorias BOF suele implicar un vertido y enfriamiento lentos, lo que favorece la transición del silicato tricálcico (C_3S) a silicato dicálcico (C_2S) y cal libre. Algunos estudios demuestran como la aparición de cal libre disminuye con velocidades de enfriamiento rápidas debido a una asociación más fuerte entre los silicatos y los óxidos de hierro (Gautier et al., 2013). De esta forma se consigue estabilizar la fase C_3S , no dando tiempo a que se forme la cal libre. Sin embargo, también produce un aumento en la cantidad de periclasa (MgO), lo que también puede desembocar en problemas de inestabilidad.

Además, los silicatos de calcio (C_3S , C_2S), aunque son menos reactivos, también pueden hidratarse, principalmente el silicato dicálcico (polimorfo β), cuya hidratación se activa con la temperatura en su transición a formas γ (Belhadj et al., 2014).

Algunos estudios concuerdan en que la cal libre proviene principalmente de la cal y la dolomía utilizadas como fundentes (Waligora et al., 2010). Como el punto de fusión de la cal es alto, y el tiempo para la formación de escorias es limitado, parte de la cal no se disuelve completamente durante la fundición.

Esta investigación realizó un análisis de sensibilidad estudiando las variables más influyentes en el proceso de producción del acero que dan lugar a este fenómeno. Las variables que se tuvieron en cuenta se corresponden con diferentes puntos y momentos del proceso, concretamente:

- Datos relativos al punto inicial de introducción del material en el convertidor: chatarras, fundentes, las proporciones de minerales y edad del convertidor.
- Información durante el soplado: cantidad de oxígeno u otros gases aportados.
- Punto de salida del horno: temperatura de salida y composición química del material.
- Resultado final: composición química del acero, incluyendo carbono, magnesio, fósforo, azufre y silicio, entre otros.

Los resultados del análisis de sensibilidad ponderada se muestran en la Figura 2.

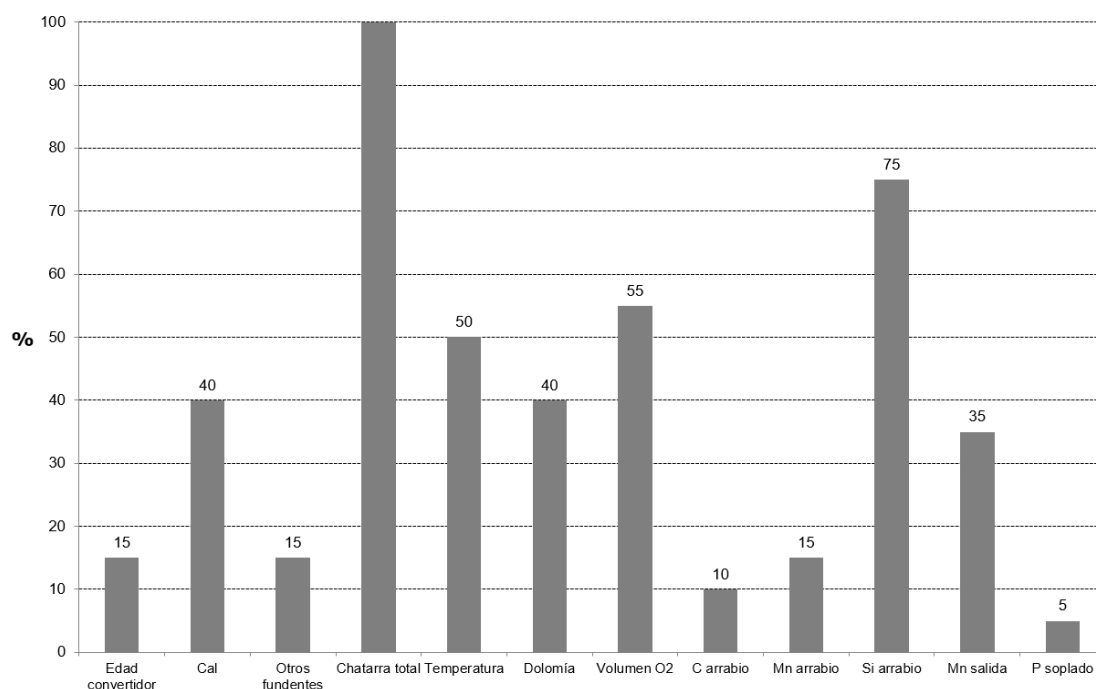


Figura 2. Resultados del análisis de sensibilidad ponderada.

Como se observa, la variable más influyente es la chatarra introducida en el proceso, seguido por la cantidad de silicio del arrabio. Otras variables a tener en cuenta son el volumen de oxígeno inyectado y la temperatura. Estos resultados concuerdan con los mecanismos de activación y formación de la cal libre. Por otro lado, como se puede observar, la cal y la dolomía también tienen un peso importante como fundentes, pero quedan relegadas a un segundo plano si se analiza el conjunto de variables de proceso.

Conclusiones

La escoria BOF es un residuo generado en la industria siderúrgica que actualmente se acumula sin apenas ningún tipo de valorización. En la búsqueda de soluciones para reintroducir este material dentro del ciclo de productivo, la presencia de fases inestables, cal y magnesio libre, limita en gran medida su utilización.

Por ello, uno de los principales pasos abordados en la búsqueda de reutilización de este residuo, es el desarrollo de métodos que posibiliten la estabilización de la cal libre presente en la escoria. Todos los métodos de estabilización analizados obtienen resultados satisfactorios reduciendo el porcentaje de cal libre. Sin embargo, o bien llevan implícitos altos costes de ejecución y operación, o requieren el tratamiento previo del material para obtener resultados satisfactorios, lo que también lleva asociado importantes costes económicos.

A todo ello hay que sumar la necesidad de la extracción de nuevas materias primas en algunos de los casos, el mantenimiento de los equipos y el coste energético, con los impactos ambientales que todo ello conlleva. La implementación de estos procesos a escala industrial tendría un impacto directo en la sostenibilidad de todo el proceso, puesto que no suponen una ganancia ambiental real a pesar de que consigan dar salida a un residuo.

Por tanto, la solución de este problema no puede pasar por la búsqueda de mecanismos de atenuación de la cal libre. En esta investigación se han analizado las causas de formación de la cal libre. Principalmente son fruto de la cal y dolomía utilizados como fundentes en el proceso de producción del acero.

Sin embargo, al realizar un análisis de sensibilidad con diferentes variables que intervienen en el proceso, se ha podido comprobar como la más influyente es la tipología y cantidad de

chatarra introducida en el convertidor, así como el silicio presente en el arrabio, la temperatura de salida del horno y el volumen de oxígeno inyectado. Optimizar la forma de producción no solo implicaría la obtención de una escoria con menor contenido en cal libre y, por tanto, una mayor posibilidad de reutilización, sino que además supondría reducir la necesidad de extracción de nuevas materias primas y mejorar la sostenibilidad de todo el proceso.

Referencias

- Akın Altun, İ., & Yılmaz, İ. (2002). Study on steel furnace slags with high MgO as additive in Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 32(8), 1247-1249. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00763-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00763-9)
- Alex, T. C., Mucsi, G., Venugopalan, T., & Kumar, S. (2021). BOF Steel Slag: Critical Assessment and Integrated Approach for Utilization. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 7(4), 1407-1424. <https://doi.org/10.1007/s40831-021-00435-2>
- Belhadj, E., Diliberto, C., & Lecomte, A. (2014). Properties of hydraulic paste of basic oxygen furnace slag. *Cement and Concrete Composites*, 45, 15-21. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.016>
- Branca, T. A., Colla, V., Algermissen, D., Granbom, H., Martini, U., Morillon, A., Pietruck, R., & Rosendahl, S. (2020). Reuse and Recycling of By-Products in the Steel Sector: Recent Achievements Paving the Way to Circular Economy and Industrial Symbiosis in Europe. *Metals*, 10(3), 345. <https://doi.org/10.3390/met10030345>
- Brand, A. S., & Roesler, J. R. (2015). Steel furnace slag aggregate expansion and hardened concrete properties. *Cement and Concrete Composites*, 60, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.04.006>
- CEDEX. (2012). *Ficha técnica: Escorias de acería LD*. http://www.cedexmateriales.es/upload/docs/es_ESCORIASDEACERIALDDIC2012.pdf
- Das, B., Prakash, S., Reddy, P. S. R., & Misra, V. N. (2007). An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, Conservation and Recycling*, 50(1), 40-57. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.05.008>
- De Windt, L., Chaurand, P., & Rose, J. (2011). Kinetics of steel slag leaching: Batch tests and modeling. *Waste Management*, 31(2), 225-235. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.05.018>
- Dogan, N., Brooks, G., & Rhamdhani, M. A. (2009). Kinetics of Flux Dissolution in Oxygen Steelmaking. *Isij International - ISIJ INT*, 49, 1474-1482. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.1474>
- Doucet, F. J. (2010). Effective CO₂-specific sequestration capacity of steel slags and variability in their leaching behaviour in view of industrial mineral carbonation. *Minerals Engineering*, 23(3), 262-269. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.09.006>
- Ehrenberg, A. (2021). Chapter 6 Iron and steel slags: From wastes to by-products of high technical, economical and ecological advantages. En *Chapter 6 Iron and steel slags: From wastes to by-products of high technical, economical and ecological advantages* (pp. 203-252). De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110674941-006>
- Faucher, S., Mostaghel, S., So, L., & Oh, S. (2016). *Recent development in dry slag granulation: A path to improving safety and sustainability of the metallurgical sector*. 213. <https://doi.org/10.5151/1516-392X-27552>
- Gautier, M., Poirier, J., Bodénan, F., Franceschini, G., & Véron, E. (2013). Basic oxygen furnace (BOF) slag cooling: Laboratory characteristics and prediction calculations.

- International Journal of Mineral Processing*, 123, 94-101.
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.05.002>
- Huijgen, W. J. J., Witkamp, G.-J., & Comans, R. N. J. (2005). Mineral CO₂ Sequestration by Steel Slag Carbonation. *Environmental Science & Technology*, 39(24), 9676-9682.
<https://doi.org/10.1021/es050795f>
- Inoue, R., & Suito, H. (1995). Hydration of Crystallized Lime in BOF Slags. *ISIJ International*, 35(3), 272-279. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.35.272>
- Ito, K. (2015). Steelmaking Slag for Fertilizer Usage. *Nippon Steel Sumitomo Metal Technical Report*, 109, 103-136.
- Kim, J.-M., Kwak, E.-G., Oh, S.-Y., Kim, C.-H., Kang, K.-W., & Heo, D.-C. (2013). US20130269573A1: Ultra-rapid hardening hydraulic binder using reduced slag powder, and method of preparing the same (United States Patent N.º US20130269573A1). <https://patents.google.com/patent/US20130269573A1/en>
- Kitamura, S., Miyamoto, K., Shibata, H., Maruoka, N., & Matsuo, M. (2009). Analysis of Dephosphorization Reaction Using a Simulation Model of Hot Metal Dephosphorization by Multiphase Slag. *Tetsu To Hagane-journal of The Iron and Steel Institute of Japan - TETSU TO HAGANE*, 95, 313-320.
<https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.95.313>
- Ko, M.-S., Chen, Y.-L., & Jiang, J.-H. (2015). Accelerated carbonation of basic oxygen furnace slag and the effects on its mechanical properties. *Construction and Building Materials*, 98, 286-293. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.051>
- Li, G., & Guo, M. (2014). Current Development of Slag Valorisation in China. *Waste and Biomass Valorization*, 5(3), 317-325. <https://doi.org/10.1007/s12649-014-9294-7>
- Li, Z., Li, J., Spooner, S., & Seetharaman, S. (2022). Basic Oxygen Steelmaking Slag: Formation, Reaction, and Energy and Material Recovery. *Steel Research International*, 93(3), 2100167. <https://doi.org/10.1002/srin.202100167>
- Mahieux, P.-Y., Aubert, J.-E., & Escadeillas, G. (2009). Utilization of weathered basic oxygen furnace slag in the production of hydraulic road binders. *Construction and Building Materials*, 23(2), 742-747. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.02.015>
- Motz, H., & Geiseler, J. (2001). Products of steel slags an opportunity to save natural resources. *Waste Management*, 21(3), 285-293. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(00\)00102-1](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00102-1)
- Mudersbach, D., Drissen, P., & Motz, H. (2011). *Improved slag qualities by liquid slag treatment*. 14.
- Naidu, T. S., Sheridan, C. M., & van Dyk, L. D. (2020). Basic oxygen furnace slag: Review of current and potential uses. *Minerals Engineering*, 149, 106234.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106234>
- Nicolae, M., Irina, V., & Zăman, F. (2007). X-ray diffraction analysis of steel slag and blast furnace slag viewing their use for road construction. 69, 99-108.
- Patil, S., Karikatti, V., & Chitawadagi, M. (2018). Granulated Blast-Furnace Slag (GGBS) based Geopolymer concrete—Review. *International Journal of Advanced Science and Engineering*, 5, 879. <https://doi.org/10.29294/IJASE.5.1.2018.789-885>
- Reddy, A. S., Pradhan, R. K., & Chandra, S. (2006). Utilization of Basic Oxygen Furnace (BOF) slag in the production of a hydraulic cement binder. *International Journal of Mineral Processing*, 79(2), 98-105. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.01.001>
- Russell, C. S., & Vaughn, W. J. (2013). Iron production: The blast furnace. En *Steel Production: Processes, Products, and Residuals* (pp. 84-102). RFF Press.
<https://doi.org/10.4324/9781315064543>

- Sasaki, T., & Hamazaki, T. (2015). *Development of Steam-aging Process for Steel Slag*. 109, 4.
- Satish Kumar, D., Sah, R., Sanyal, S., & Prasad, G. (2019). Measurement of metallic iron in steel making slags. *Measurement*, 131, 156-161. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.08.066>
- Schoeman, Y., Oberholster, P., & Somerset, V. (2021). A decision-support framework for industrial waste management in the iron and steel industry: A case study in Southern Africa. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 3, 100097. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100097>
- Shi, C. (2002). Characteristics and cementitious properties of ladle slag fines from steel production. *Cement and Concrete Research*, 32(3), 459-462. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00707-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00707-4)
- Silveira, N., Silva, M.-V., Agrizzi, E.-J., Lana, M., Silva, E., & Mendonça, R. (2004). ACERITA - Steel slag with reduced expansion potential. <http://dx.doi.org/10.1051/metal:2004134>, 101. <https://doi.org/10.1051/metal:2004134>
- Snigdha, G., Bharath, B. N., & Viswanathan, N. N. (2019). BOF process dynamics. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 128(1-2), 17-33. <https://doi.org/10.1080/25726641.2018.1544331>
- Tossavainen, M., Engstrom, F., Yang, Q., Menad, N., Lidstrom Larsson, M., & Bjorkman, B. (2007). Characteristics of steel slag under different cooling conditions. *Waste Management*, 27(10), 1335-1344. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.08.002>
- Vadillo, A. (2019). *Cold-fluid Modeling of Slag Air-blast Atomization* [Thesis]. <https://tspace.library.utoronto.ca/handle/1807/98422>
- Waligora, J., Bulteel, D., Degrugilliers, P., Damidot, D., Potdevin, J. L., & Measson, M. (2010). Chemical and mineralogical characterizations of LD converter steel slags: A multi-analytical techniques approach. *Materials Characterization*, 61(1), 39-48. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.10.004>
- Wang, G., Wang, Y., & Gao, Z. (2010). Use of steel slag as a granular material: Volume expansion prediction and usability criteria. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1), 555-560. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.071>
- Worldsteel Association. (2021, abril). *Steel industry co-products*. <https://worldsteel.org/wp-content/uploads/Fact-sheet-Steel-industry-co-products.pdf>
- Yellishetty, M., Ranjith, P. G., & Tharumarajah, A. (2010). Iron ore and steel production trends and material flows in the world: Is this really sustainable? *Resources, Conservation and Recycling*, 54(12), 1084-1094. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.03.003>
- Yildirim, I. Z., & Prezzi, M. (2015). Geotechnical Properties of Fresh and Aged Basic Oxygen Furnace Steel Slag. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 27(12), 04015046. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001310](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001310)

Comunicación alineada específicamente con los Objetivos de Desarrollo Sostenible 9 y 13.

