

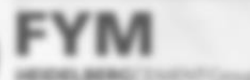
X JORNADAS CÁTEDRA ACERINOX
MARZO 2023





VALORACIÓN DE RESIDUOS REFRACTARIOS PARA EL DISEÑO Y DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES SOSTENIBLES (ECO DISEÑO)

Anna Alfocea Roig
Iñigo Xabier García Zubiri



ÍNDICE

01

Presentación
MAGNA

02

Subproductos
MAGNA

03

Reciclados
refractarios

04

Investigaciones- UB

05

Problemática

06

MPC

07

Análisis de
ciclo de vida
(LCA)

08

Indicadores

Nuestras cifras

- Pertenece al Grupo Roullier (60%) desde el año 2000, recientemente a 100%.
- Ventas medias de 296.000 t. de productos con base MgO.
 - 232.000 t. de productos refractarios
 - 58.000 t. de magnesia cáustica
 - 5.500 t. de «polvos» (subproductos MAGNA) .
- 100 M.EUROS de volumen de negocio en 2021.
- 3 millones de euros en inversión en programas ambientales
- 250 trabajadores (200 en Magna Zubiri).
- Filiales (Canadá /USA y México)
- Minas: Eugi, Borobia (España) y Jucas (Brasil)

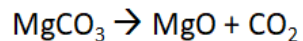
MAGNESITAS NAVARRAS, S.A.



MAGNESITAS NAVARRAS, S.A.



MAGNA extrae Magnesita de su mina en Eugi (Navarra, Spain), y trata el mineral en su planta de Zubiri, produciendo MgO con diferentes grados de calcinación para diferentes líneas de productos de acuerdo a la reacción:



LÍNEA REFRACTARIOS: Magnesita calcinada a muerte
(DBM)(1.800°C)

Productos Refractarios Monolíticos Básicos (MASAS):

- Solera de HAE (EAF): construcción y reparación
- Gunitado (pared de EAF, BOF, AOD y cucharas)
- Tundish
- Relleno de EBT, relleno en cucharas
- Corrector de escorias



LÍNEA CÁUSTICA

- Alimentación Animal
- Fertilización Vegetal

CCM 1100°C



LÍNEA AMBIENTAL

Tratamientos de aguas industriales y urbanas (eliminación de fosfatos)



Recuperación de suelos contaminados (inertización de Metales pesados)



Eliminación de SO_x de gases industriales



MAGNA vende en más de 60 países y
exporta el 80% de su producción



SUBPRODUCTOS MAGNA



Caracterización de los productos/subproductos Magna



Subproductos (PC-Cop) de mayor interés:

- PC8 → Polvo de los ciclones y filtros de los hornos de MAGNA.
- Sulfamag → Polvo obtenido tras la desulfuración de los gases de SO_x de los hornos de MAGNA con hidróxido cálcico.

- Análisis químico
- Distribución tamaño de partícula
- SEM, microscopía electrónica de barrido
- Metales pesados
- ATG/DSC

RECICLADOS REFRACTARIOS



CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS REFRACTARIOS A RECICLAR

Toma de muestras y caracterización
(volteo tundish)



Foto de la zona de volteo de tundish en Acerinox.

Imagen de lobo de tundish tras volteo.

LA CARACTERIZACIÓN CONSIDERA:

1. Análisis químico y granulométrico.
2. ICP-OES, Metales pesados.
3. Densidad aparente.
4. BET.
5. DRX.
6. TGA-DSC.
7. SEM.

De material Tundish/año: 3600 t.
Se pueden considerar 3000 t/año de residuo

Prod. Acero 700000/800000 t anuales
Una media de 65.000t mes.



Posibles usos:

- Aplicación refractaria : "segunda vida"
- Aplicaciones aglomerantes y otras: **OBJETIVO UPNA**

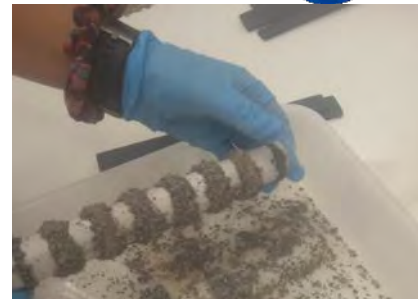
RECICLADOS REFRACTARIOS



Toma de muestras y caracterización
(volteo tundish, tras tratamiento de selección/ "recuperación")



**Ejemplo análisis FRX:
Material volteo tundish
(tras separación magnética)**



26/agosto/2021

ME21203

Volteo tundish acerinox (16-6-21) Imantado / limpio

	Total (PF >0%)	>8	8-3	3-1,4	1,4-1	1-0,5	0,5-0,3	0,3-0,1	<0,1	
%		2,5	1,3	2,6	6,7	28,3	25,0	30,1	3,5	100,0
										0
Applicat ion	OXIDOS (PERLA CALCINADA)	OXIDOS (PERLA CALCINADA)	OXIDOS (PERLA CALCINADA)	OXIDOS (PERLA CALCINADA)	OXIDOS (PERLA CALCINADA)	OXIDOS (PERLA CALCINADA)	OXIDOS (PERLA CALCINADA)	OXIDOS (PERLA CALCINADA)	OXIDOS (PERLA CALCINADA)	OXIDOS (PERLA CALCINADA)
SiO₂	8,83	8,81	8,70	8,54	6,39	6,19	10,86	10,01	9,01	8,78
CaO	1,97	2,01	2,00	1,94	1,92	1,86	1,81	2,06	2,66	1,95
Fe₂O₃	1,74	1,79	2,00	1,77	1,42	1,43	2,03	1,89	1,54	1,75
Al₂O₃	0,65	0,75	0,66	0,66	0,81	0,72	0,64	0,58	0,68	0,66
SO₃	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,08	0,05
Cr₂O₃	0,03	0,03	0,04	0,03	0,01	0,02	0,03	0,03	0,05	0,03
P₂O₅	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,10	0,11	0,11
Na₂O	1,00	1,21	0,99	0,92	0,79	0,79	1,03	1,06	1,62	0,97
MgO	85,24	84,72	84,39	85,25	88,18	88,50	83,07	83,82	82,84	85,28
P.F.400										0,00
P.F.105										0,00
0	0,39	0,53	1,06	0,74	0,32	0,33	0,37	0,40	1,41	0,42
Σ	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

RECICLADOS REFRACTARIOS



Ejemplo análisis FRX: Material volteo tundish (tras separación magnética)

	Bloques 1-3mm		Bloques <1mm			Finos 1-3mm		Finos <1mm	
	Imantado/Limpio	Sin imantar/Sucio	Imantado/Limpio	Sin imantar/Sucio		Imantado/Limpio	Sin imantar/Sucio	Imantado/Limpio	Sin imantar/Sucio
Application	OXIDOS (PERLA CALCINADA)	OXIDOS (PERLA CALCINADA)	OXIDOS (PERLA CALCINADA)	OXIDOS (PERLA CALCINADA)	Application	OXIDOS (PERLA CALCINADA)	OXIDOS (PERLA CALCINADA)	OXIDOS (PERLA CALCINADA)	OXIDOS (PERLA CALCINADA)
SiO ₂	3,62	7,89	4,61	4,94	SiO ₂	5,10	4,86	5,13	4,37
CaO	4,90	2,03	5,88	6,15	CaO	7,32	3,89	7,30	6,32
Fe ₂ O ₃	2,20	16,17	2,73	6,39	Fe ₂ O ₃	2,20	30,78	2,79	7,04
Al ₂ O ₃	0,57	0,81	0,55	0,55	Al ₂ O ₃	1,89	1,49	0,86	0,65
SO ₂	0,06	0,05	0,04	0,04	SO ₂	0,08	0,13	0,06	0,07
Cr ₂ O ₃	0,20	7,68	0,08	0,98	Cr ₂ O ₃	0,34	8,15	0,11	0,78
P ₂ O ₅	0,24	0,09	0,16	0,12	P ₂ O ₅	0,10	0,12	0,11	0,12
Na ₂ O	0,44	0,00	0,52	0,27	Na ₂ O	0,26	0,20	0,39	0,33
MgO	87,61	65,28	85,23	80,88	MgO	82,75	50,39	82,65	80,37
P.F.400					P.F.400				
P.F.1050	0,17	-2,92	0,19	-0,32	P.F.1050	-0,04	-3,01	0,59	-0,04
Σ	100,00	97,08	100,00	100,00	Σ	100,00	96,99	100,00	100,00
Application	Rotap	Rotap	Rotap	Rotap	Application	Rotap	Rotap	Rotap	Rotap
(mm)	%	%	%	%	(mm)	%	%	%	%
>3	2,2	13,4	0,0	0,0	>3	1,0	0,0	0,0	0,0
3-2	35,4	63,7	0,0	0,0	3-2	36,4	46,4	0,0	0,0
2,1-4	32,1	20,4	0,0	0,0	2,1-4	29,3	28,6	0,0	0,0
1,4-1	25,6	0,2	0,6	0,5	1,4-1	26,8	21,4	0,3	1,1
1-0,8	1,1	0,6	5,4	14,0	1-0,8	1,0	3,6	5,4	10,0
0,8-0,5	1,1	0,7	17,4	38,2	0,8-0,5	1,5	0,0	18,7	37,8
0,5-0,3	1,1	0,3	24,3	32,8	0,5-0,3	1,5	0,0	26,9	33,3
0,3-0,2	0,7	0,0	18,5	10,8	0,3-0,2	1,0	0,0	19,4	12,2
0,2-0,1	0,4	0,0	22,6	3,2	0,2-0,1	1,0	0,0	19,4	4,4
<0,1	0,3	0,7	11,2	0,5	<0,1	0,5	0,0	9,9	1,2
	100,0	100,0	100,0	100,0		100,0	100,0	100,0	100,0



RECICLADOS REFRACTARIOS



Tratamiento realizado: Separación de bloques y finos, granulometrías 1-3mm y <1mm. Simulando lo que vendría del recuperador.

		%	%
Finos 1-3mm	Sin Imantar/Sucio	2	12
	Imantado/Limpio		88
Finos <1mm	Sin Imantar/Sucio	16	6
	Imantado/Limpio		94
Bloques 1-3mm	Sin Imantar/Sucio	11	14
	Imantado/Limpio		86
Bloques <1mm	Sin Imantar/Sucio	71	2
	Imantado/Limpio		98



RECICLADOS REFRACTARIOS



Primeras masas refractarias básicas diseñadas y evaluadas.

RESULTADOS MUY INTERESANTES Y ALENTADORES



Ensayos de conductividad térmica, dilatometría de masas refractarias básicas en diseños iniciales.



INVESTIGACIONES

Estudio de durabilidad.

Estudio de lixiviación.

Desarrollo un MPC utilizando Tundish como fuente de óxido de magnesio.

Desarrollo de morteros de MPC-TUN utilizando diferentes residuos y/o subproductos industriales como áridos.

Análisis de ciclo de vida (LCA).

PROBLEMÁTICA



ALTERNATIVAS: MPC



- ✗ 25-27% emisiones globales industriales.
- ✗ 12-15% demanda energética global industrial.

- ✓ Valorización de residuos.
- ✓ Reducción de emisiones.
- ✓ Conservación de recursos naturales.

MPC

Magnesium Phosphate Cement (MPC)

MgO



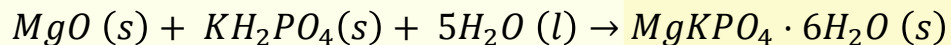
KH_2PO_4 (MKP)



H_2O



K-estruvita



MPC-TUN



Magnesium Phosphate Cement (MPC-TUN)



TUNDISH (MgO)



KH_2PO_4 (MKP)



H₂O



- ✓ Es **viable** obtener un cemento de fosfato de magnesio empleando **Tundish** como materia prima.
- ✓ Los cementos de fosfato de magnesio con **Tundish** podrían ser aceptados en los **vertederos**.
- ✓ La valorización de este residuo potencia la **economía circular**.



INVESTIGACIONES

Estudio de durabilidad.

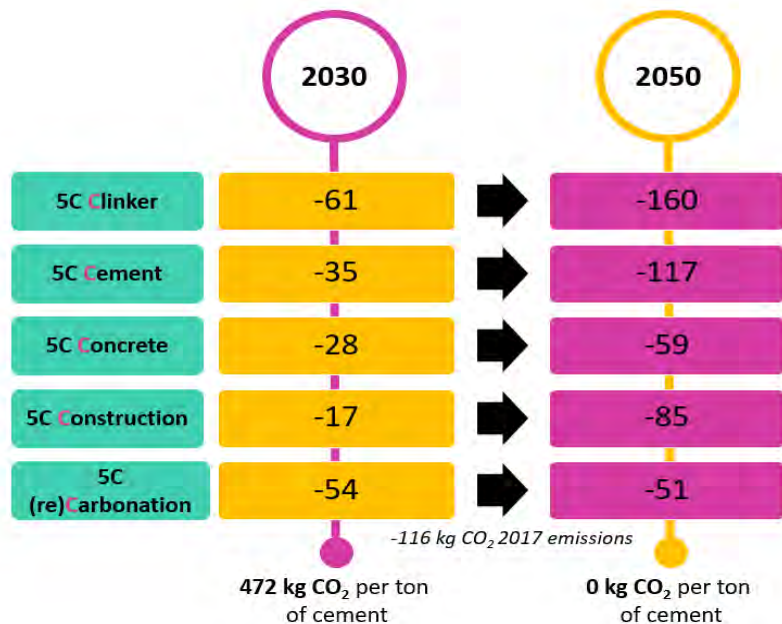
Estudio de lixiviación.

Desarrollo un MPC utilizando Tundish como fuente de óxido de magnesio.

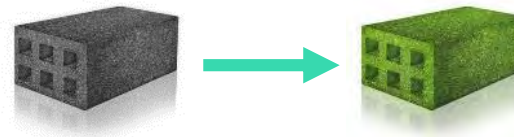
Desarrollo de morteros de MPC-TUN utilizando diferentes residuos y/o subproductos industriales como áridos.

Análisis de ciclo de vida (LCA).

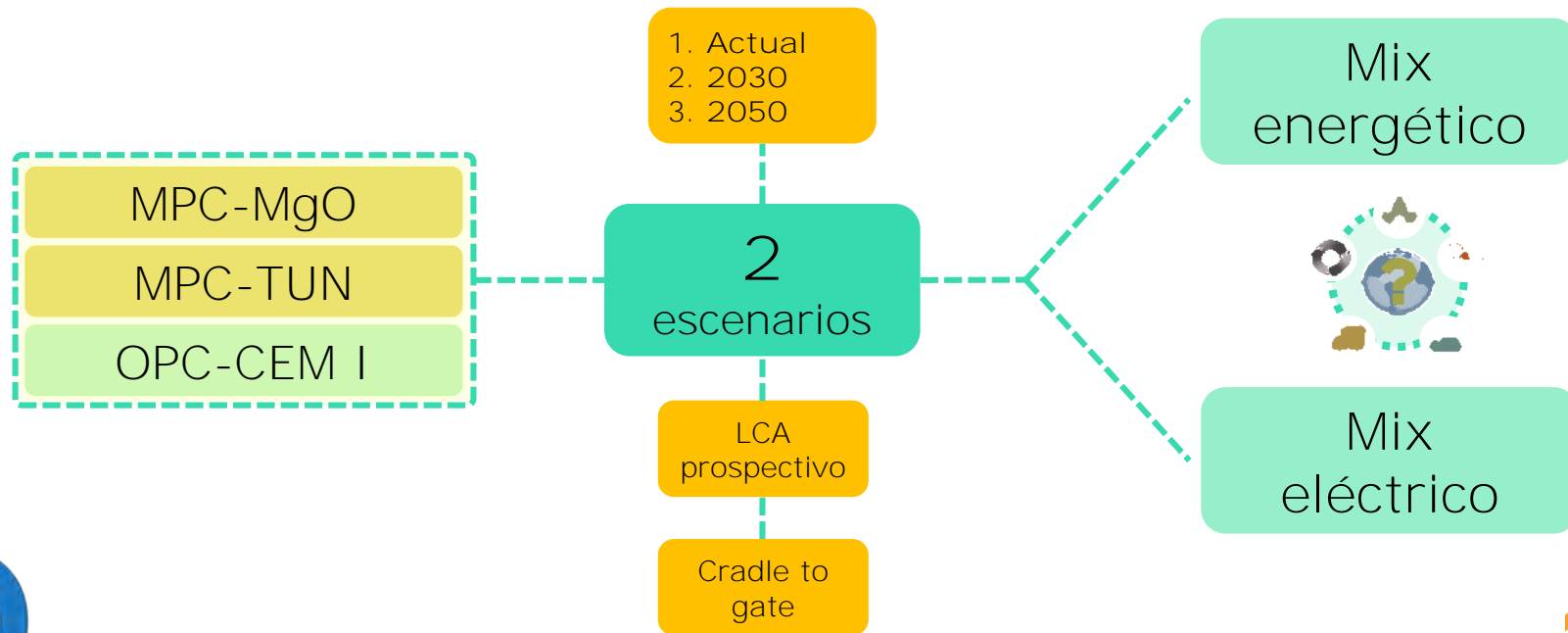
ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA (LCA)



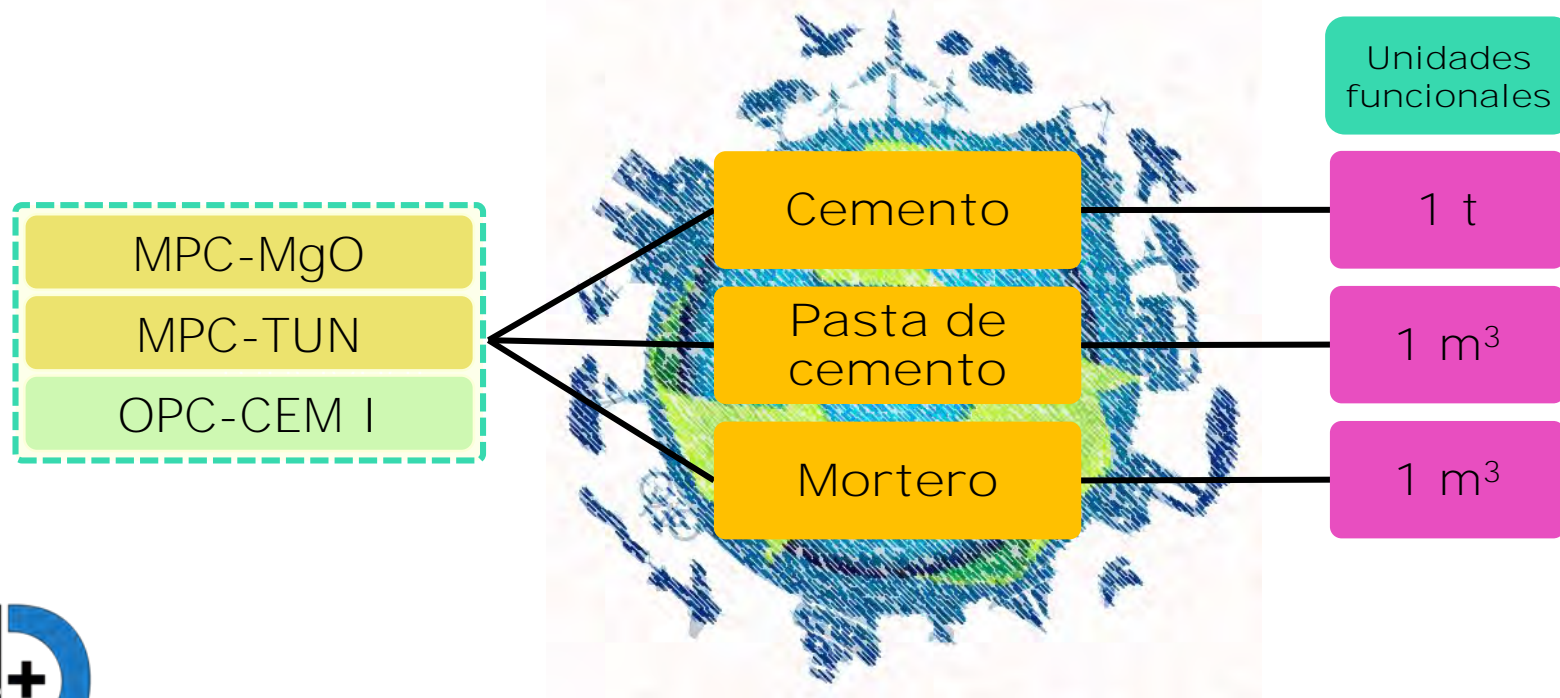
- Cementos bajos en clínker.
- **Cementos alternativos.**
- **Electricidad renovable.**
- Eficiencia eléctrica.
- **Fuentes de energía alternativas.**
- Transporte neutro en carbono.



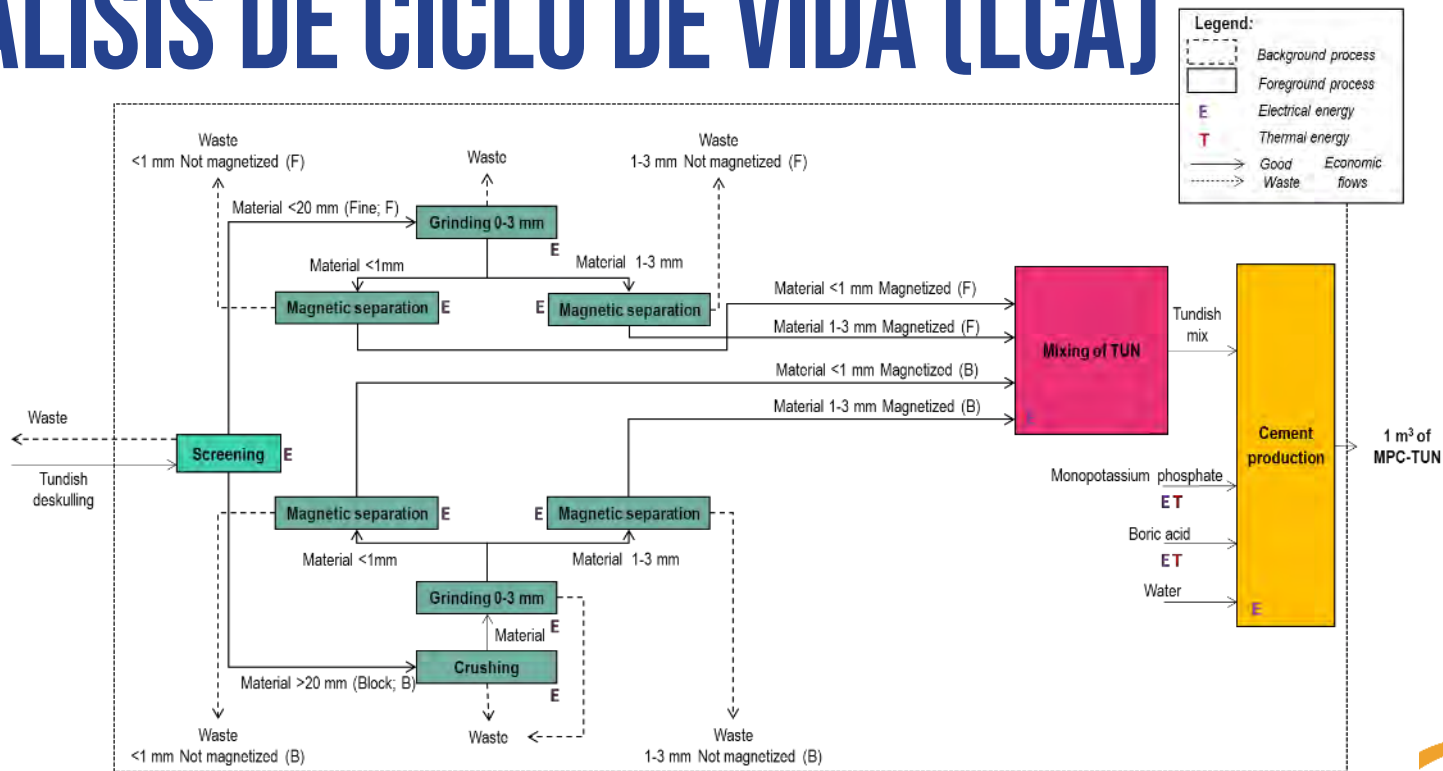
ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA (LCA)



ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA (LCA)



ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA (LCA)



ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA (LCA)

	Indicadores de impacto	Unidades
Consumo de recursos	Consumo de recursos energéticos	MJ
Calentamiento global (GWP)	CO ₂	kg CO ₂
Otros indicadores



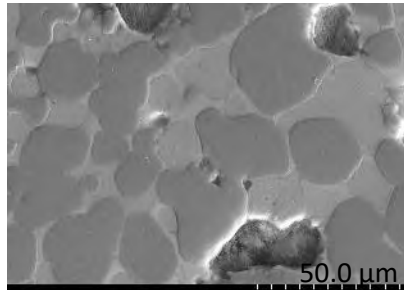
MASAS REFRACTARIAS MÁS EFICIENTES



Caracterización y ensayos de Materias primas refractarias más eficientes

ICV, grupo Antonio de Aza
(e IDONIAL)

- Densidad, Porosimetría de Mercurio, BET, SEM y MOLR



- Fabricación Aditiva Impresión 3D de material refractario para pruebas de corrosión en horno piloto ACERINOX



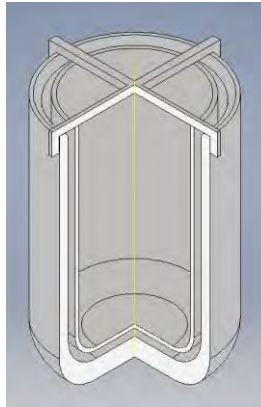
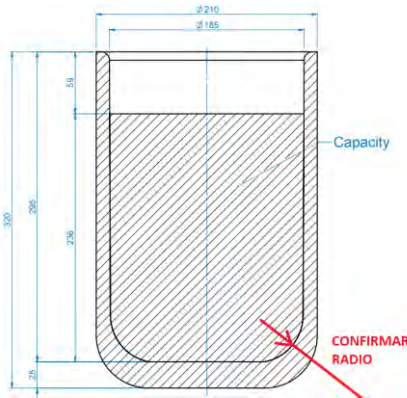
MASAS REFRACTARIAS MÁS EFICIENTES



Caracterización y ensayos de Materias primas refractarias más eficientes

Ensayos de revestimiento de horno piloto Acerinox (de la mano de ALFRAN)

- Fabricación Aditiva Impresión 3D de material refractario para pruebas de corrosión en horno piloto ACERINOX
- Revestimiento con molde, masas refractarias básicas auto-fraguantes



INDICADORES



66,994 t CO₂

Equivalente a las emisiones anuales de la
Ciudad de Eibar (27.522 habitantes)



8,291 tep

Equivalente al consumo energético del
Municipio de Ubrique (16.597 habitantes)



251,927 t MMPP

Equivalente a una pirámide de base
cuadrada de 65,5 m de lado y de altura
(la altura de la pirámide de Micerinos)



600 t CO₂

129 tep

1500 t

MAGNA
MAGNESITAS NAVARRAS



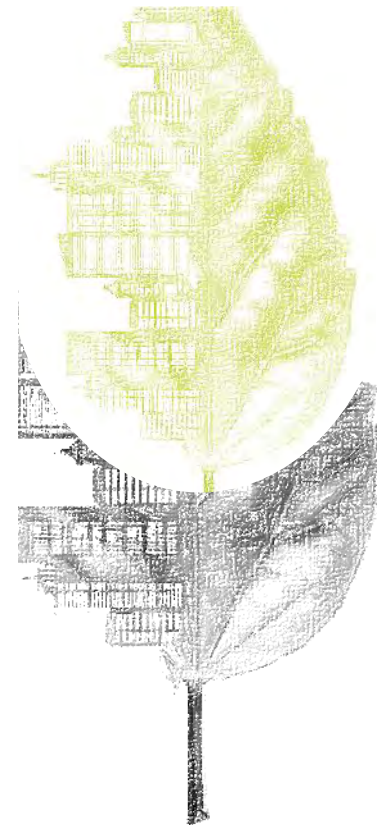
MAGNA
MAGNESITAS NAVARRAS

CONCLUSIONES

- . Valorización en masas refractarias: Todos estos análisis realizados, así como evaluación de propiedades como densidad, dilatometría o refractariedad bajo carga y ahora conductividad muestran el potencial de estos residuos de volteo de tundish para empleo en masas refractarias (al menos en aplicaciones de menor exigencia).
- . Materiales Refractarios más eficientes: Estudios previos de densidad y conductividad térmica de materias primas refractarias básicas (MgO) auguran buenos resultados en horno piloto ACERINIOX como base de formulaciones para masas más eficientes energéticamente como refractario (tiempo de vida, etc.)
- . Pruebas positivas en Impresión 3D para estos materiales.

CONCLUSIONES

- Es viable obtener un cemento de fosfato de magnesio (MPC) empleando Tundish como materia prima.
- La utilización de residuos y subproductos industriales contribuye a evaluar una posible forma de valorización promoviendo la economía circular y reduciendo su envío al vertedero.
- El impacto ambiental de los MPC con Tundish es significativamente menor en relación con los MPC con óxido de magnesio puro.
- Para futuros estudios será necesario buscar fuentes de potasio residuales para reducir el impacto ambiental.





AGRADECIMIENTOS

El equipo de investigación Magnesitas Navarras S.A. agradece a Acerinox la invitación a esta cátedra Acerinox, a todo el consorcio CERES por estos años de trabajo y a CDTI y FEDER su apoyo económico a la investigación.

X JORNADAS CÁTEDRA ACERINOX
MARZO 2023





AGRADECIMIENTOS

Este trabajo cuenta con el apoyo del Gobierno de España con el proyecto PID2021-125810OB-C21 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033, de “ERDF A way of make Europe”. La Generalitat de Catalunya financia el grupo de investigación DIOPMA (certificado TECNIO), 2021 SGR 00708. AGAUR contribuyó económicamente a través de la beca de doctorado de la Sra. A. Alfocea-Roig (FI-DGR 2021). Además, este trabajo también cuenta con el apoyo y financiación de Magnesitas Navarras, S.A.



X JORNADAS CÁTEDRA ACERINOX
MARZO 2023



VALORIZACIÓN DE RESIDUOS REFRACTARIOS PARA EL DISEÑO Y DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES SOSTENIBLES (ECO DISEÑO):

IÑIGO XABIER GARCÍA ZUBIRI
ANNA ALFOCEA ROIG

CONTACTO:



+34 609 668 300



inigo.garcia@magnesitasnavarras.es
annaalfocea@ub.edu



X JORNADAS CÁTEDRA ACERINOX

