

X JORNADAS CÁTEDRA ACERINOX

MARZO 2023



MINIMIZACIÓN DE LA HUELLA DE CARBONO EN LOS PRODUCTOS REFRACTARIOS, LA SIMBIOSIS INDUSTRIAL



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de
Desarrollo Regional (FEDER)
Una manera de hacer Europa

Margarita Álvarez. **ALFRAN S.A.**

Antonio H. de Aza. **Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) - CSIC**



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO (ICV)



Huella de carbono



La huella de carbono se define como las emisiones totales de gases de efecto invernadero (GHG) provocadas por un individuo, una acción, una organización, un servicio, un lugar o un producto, expresado como CO₂ equivalente

Estos gases, en la atmósfera terrestre, son:

Vapor de agua (H₂O)

Dióxido de carbono (CO₂)

Metano (CH₄)

Oxido nitroso (N₂O)

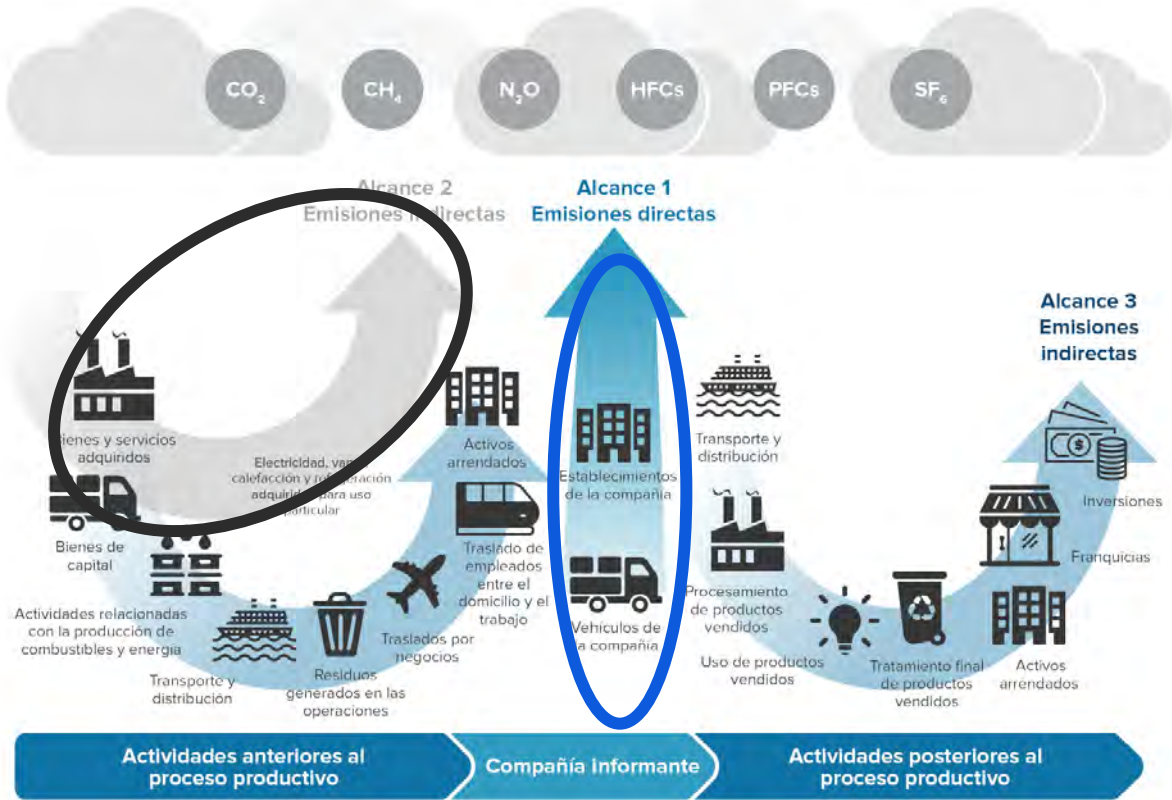
Ozono (O₃)

Clorofluorocarbono (CFCs)



ISO 14067: 2018:

Gases de efecto invernadero. Huella de carbono de los productos. Requisitos y directrices para la cuantificación





“Refractario es todo material capaz de soportar, a temperaturas elevadas, las condiciones del medio en que está inmerso, durante un periodo de tiempo económicamente rentable, sin deterioro excesivo de sus propiedades fisicoquímicas”

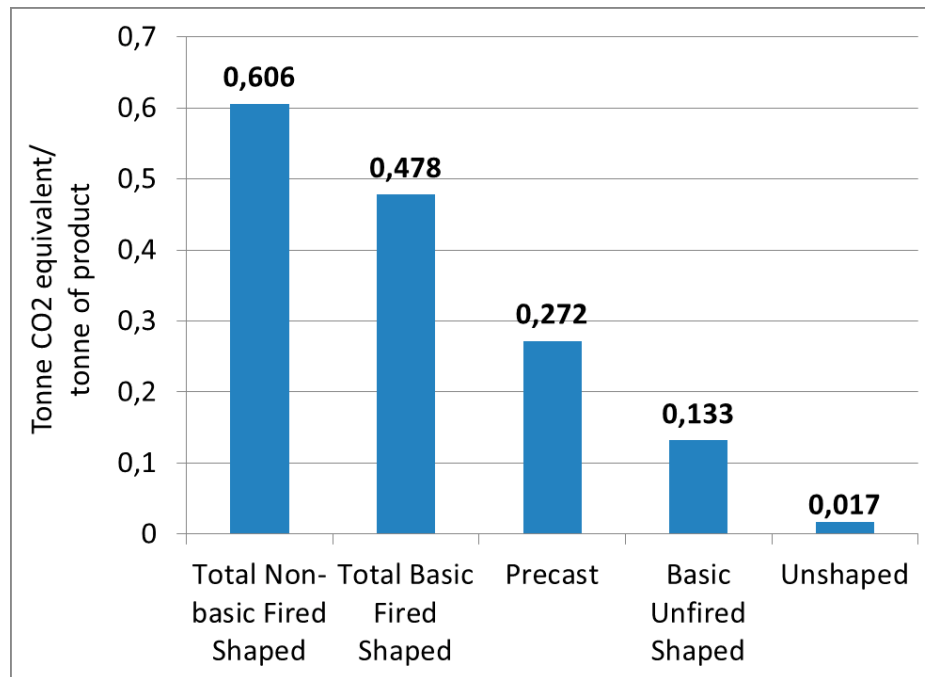
Prof. S. De Aza



Huella de carbono en los procesos de fabricación de materiales refractarios

PROCESOS CONSIDERADOS

- ✓ Molienda y clasificación
- ✓ Pesado y dosificación
- ✓ Mezclado
- ✓ Moldeado
- ✓ Procesado térmico
- ✓ Finalizado
- ✓ Empaquetado
- ✓ Otros



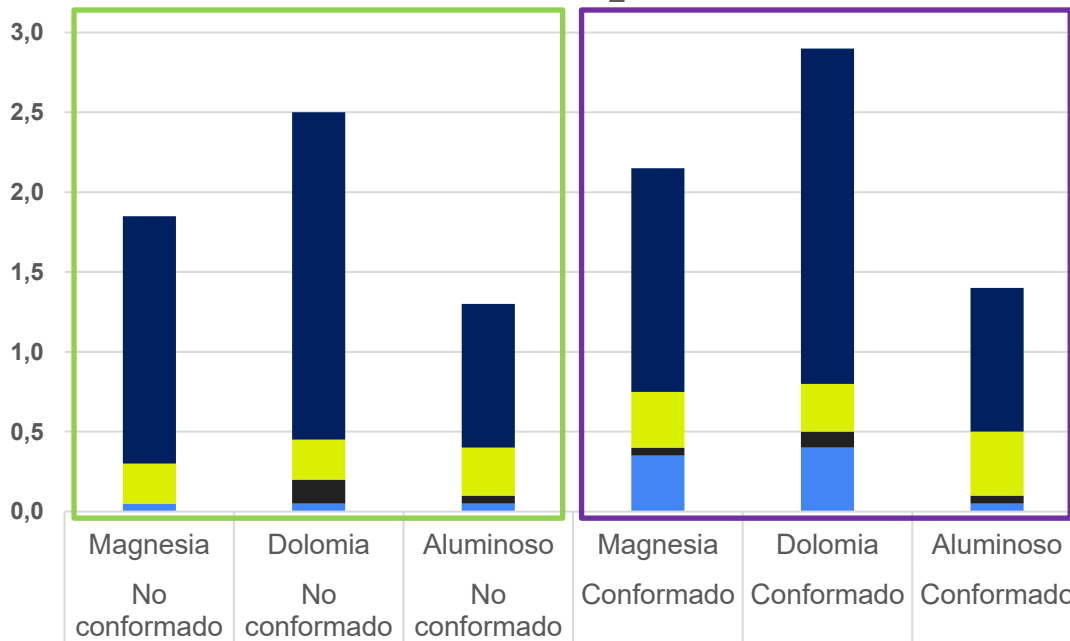
* PRE product carbon footprint report. PRE/Cerame-Unie2013
www.pre.eu

Emisiones CO₂ debidas a productos refractarios:

10 millones de toneladas de CO₂ anuales

PRE Junio 2022

Toneladas CO₂ / Tonelada Producto



■ Alcance 1

■ Alcance 2

■ Alcance 3 -

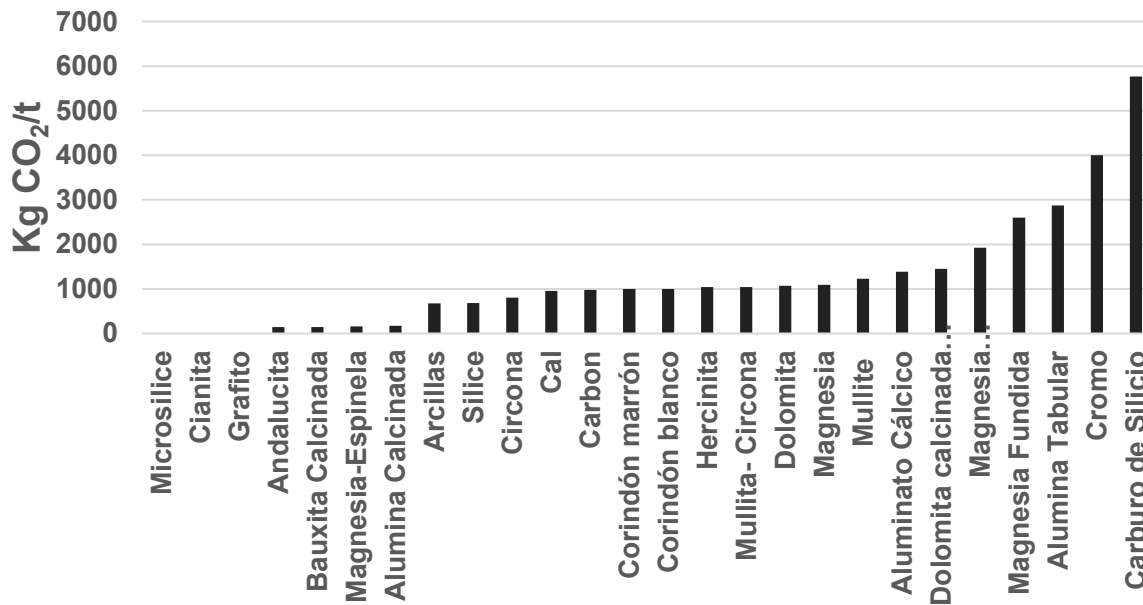
■ MMPP

Huella de carbono en las materias primas refractarias

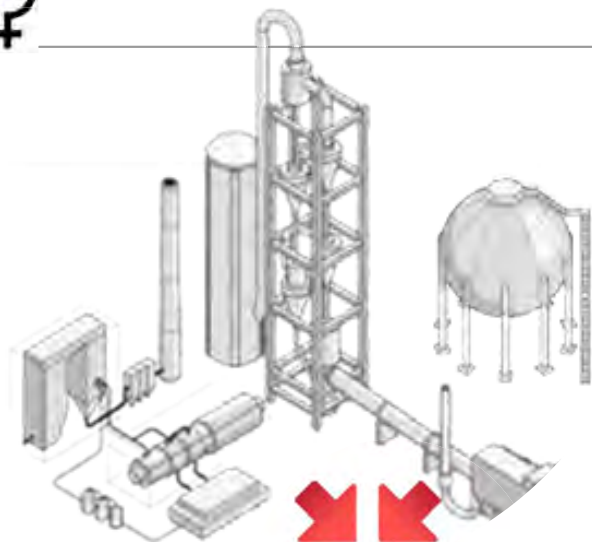
Emisiones de CO₂

PROCESOS CONSIDERADOS

- ✓ Extracción (mina)
- ✓ Acondicionamiento
- ✓ Calcinación
- ✓ Preparación (machaqueo, molienda, cribado, selección)
- ✓ Envasado
- ✓ Transporte



*Strubel, S., Master Thesis: Developing a model to calculate the carbon footprint of refractory products



REDUCE



REUSE

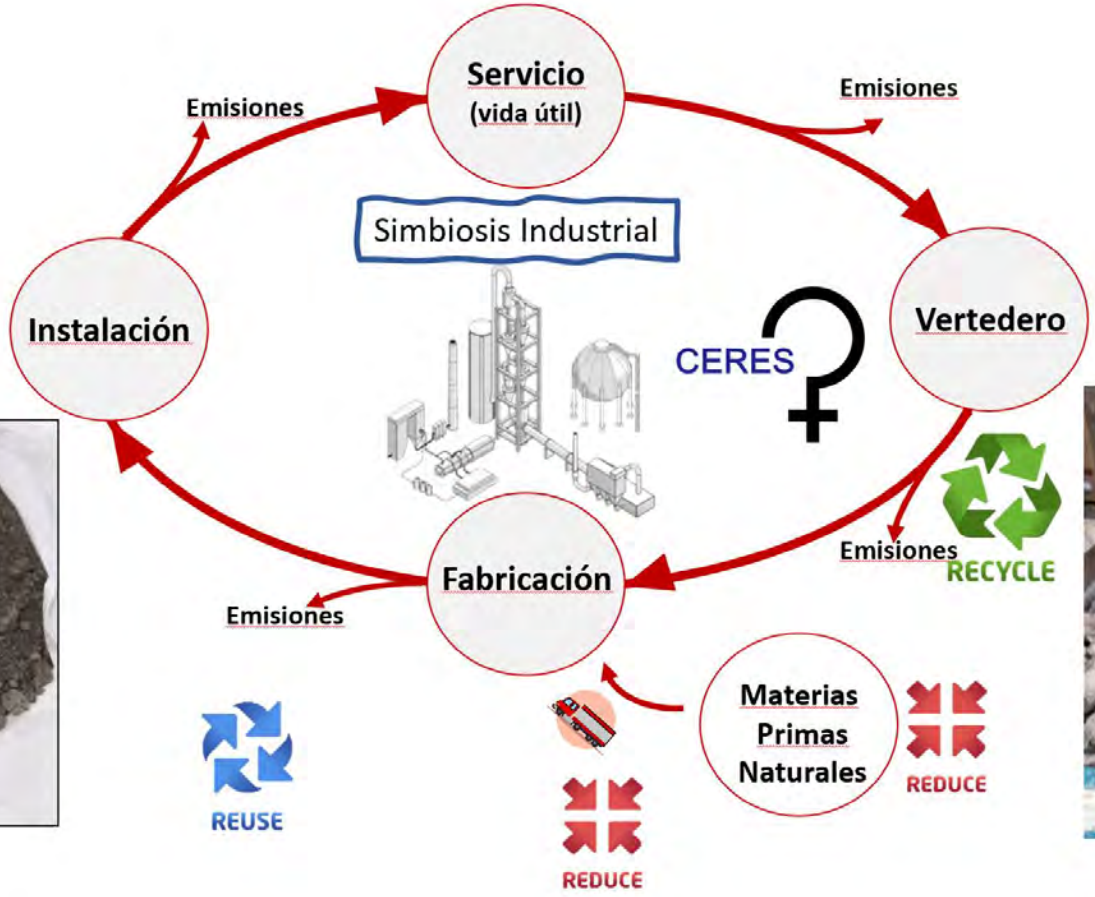


RECYCLE

Simbiosis Industrial

Dentro de la **economía circular**, la simbiosis industrial emplea una perspectiva **inter-organizacional** para buscar enlaces entre la producción de residuos de una “empresa A” con la entrada de materiales en otra “empresa B”, gracias a la cooperación mediante el **intercambio de recursos e información**. Se involucra a diversas organizaciones en una red que fomente la **eco-innovación** y el cambio cultural sostenible a largo plazo, produciendo un **beneficio mutuo**.

Z. Yeo, D. Masi, J. S. C Low, et al. Tools for promoting industrial symbiosis: A systematic review. Journal of Industrial Ecology. 23-5 (2019) 1087-110.



What is *alfran*®?

Protect your core



HEALTH AND SAFETY

Alfran considers prevention a value integrated in all its activities and business lines.



R&D+i

A company committed to continuous development in technology and innovation in products and services.



GOAL

Our goal is to achieve the maximum benefit for our customers: reduction in repair times, increased productivity and integral service.

+550



DIRECT
EMPLOYEES

+500



GUARANTEED
TURNKEY PROJECTS

+2k



RECURRING
CUSTOMERS

15%-35%



EBITDA IN
R&D+i

Philosophy



MISSION

Excellent performance.



VISION

Protecting your industry core.



VALUES

Commitment.



ACTIVITIES

- Refractory
- Fire Proofing
- Thermal Insulation
- Ceramic Coating
- Heat Tracing
- Acid Proofing
- Heat Treatment





El Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) es el mayor organismo público de investigación en España, el cuarto en Europa y el séptimo a nivel mundial.

El CSIC tiene como misión el fomento, la coordinación, el desarrollo y la difusión de la investigación científica y tecnológica, con el fin de contribuir al avance del conocimiento y al desarrollo económico, social y cultural.

La investigación en el CSIC se estructura en tres grandes áreas, Sociedad, Vida y Materia, que cubren todas las disciplinas del conocimiento humano y en las que se encuadra la actividad de sus 123^(*) institutos de investigación distribuidos por toda la geografía española.

DATOS RRHH



Datos Dic 2020

INSTITUTOS Y CENTROS

123^(*) INSTITUTOS Y CENTROS

71 PROPIOS | 52 MIXTOS



DISTRIBUCIÓN POR COMUNIDADES AUTÓNOMAS ^(*)



CENTROS Y UNIDADES DE EXCELENCIA ^(*)



^(*) Incluidos los Centros Nacionales IEO-CSIC, IGME-CSIC e INIA-CSIC (RD 202/2021)



**Personal = 124
(H=61/M=63)**

**Personal investigador: 35
Pre y postdoctorales 37
Técnicos: 43
Administración: 9**



OBJETIVO GENERAL

El objetivo General del ICV es llevar a cabo **investigación de alto nivel** en materiales **Cerámicos y Vidrios**, concentrando sus esfuerzos en las **nuevas posibilidades** de estos para generación de **tecnologías punteras** y a la vez manteniendo un gran interés en la **componente tradicional e industrial**, así como en la **histórica**.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar investigación científica y tecnológica y, en su caso, contribuir a su fomento.
- Transferir los resultados de la investigación científica y tecnológica a instituciones públicas y privadas.



Departamentos y Grupos de Investigación

DEPARTAMENTO DE CERÁMICA

- Diagramas de equilibrio de fases en sistemas cerámicos: Aplicaciones en cerámica estructural, refractarios y biomateriales.
- Grupo de Cerámica Técnica.
- Síntesis y procesamiento coloidal.

DEPARTAMENTO DE ELECTROCERÁMICA

- **FUNCERAMICS:** Grupo de investigación en cerámicas funcionales.
- **CSS:** Materiales Cerámicos para Sistemas Inteligentes.



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-FÍSICA DE SUPERFICIES Y PROCESOS

- Diseño por Procesamiento Coloidal.
- Grupo de Superficies y Procesos Avanzados.

DEPARTAMENTO DE VIDRIOS

- **ELAMAT:** Materiales con Aplicaciones Electroquímicas.
- **GLASS:** Vidrios, vitro-cerámicos y materiales sol-gel para una sociedad sostenible.



Departamentos y Grupos de Investigación

DEPARTAMENTO DE CERÁMICA

- Diagramas de equilibrio de fases en sistemas cerámicos: Aplicaciones en cerámica estructural, refractarios y biomateriales.
- Grupo de Cerámica Técnica.
- Síntesis y procesamiento coloidal.

DEPARTAMENTO DE ELECTROCERÁMICA

- **FUNCERAMICS:** Grupo de investigación en cerámicas funcionales.
- **CSS:** Materiales Cerámicos para Sistemas Inteligentes.



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-FÍSICA DE SUPERFICIES Y PROCESOS

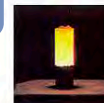
- Diseño por Procesamiento Coloidal.
- Grupo de Superficies y Procesos Avanzados.

DEPARTAMENTO DE VIDRIOS

- **ELAMAT:** Materiales con Aplicaciones Electroquímicas.
- **GLASS:** Vidrios, vitro-cerámicos y materiales sol-gel para una sociedad sostenible.

✓ ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DE DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS CERAMICOS DE INTERES.

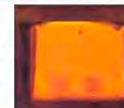
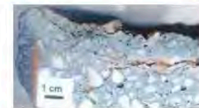
✓ SINTESIS DE MATERIALES POR DIFERENTES METODOS



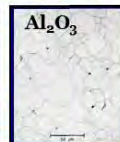
✓ CERAMICAS TRADICIONALES



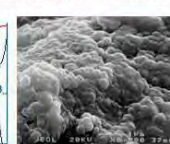
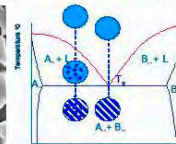
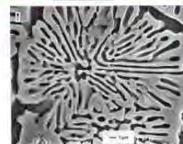
✓ MATERIALES REFRACTARIOS



✓ CERAMICAS AVANZADAS (O CERAMICA TECNICA)



✓ BIOMATERIALES



EXPERIENCIA DEL GRUPO

1965 ... 2023 ...



FILOSOFÍA DE TRABAJO

EXPERIENCIA TECNOLÓGICA

INDUSTRIA

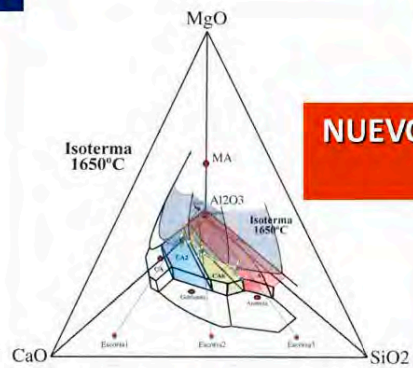
**TRANSFERENCIA DE
TECNOLOGÍA (PATENTES)**

**PROYECTOS DE I+D+i
(Financiación Pública Competitiva)**

INVESTIGACIÓN BÁSICA

**NUEVOS CONOCIMIENTOS CIENTÍFICOS
FUNDAMENTALES**

**DESARROLLO DE
NUEVOS MATERIALES**



**CONTRATOS DE I+D+i
(Financiación Privada)**



RECURSOS MATERIALES E INSTALACIONES DEL INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO (ICV-CSIC)

Instrumental científico a la vanguardia de la ciencia y tecnología...

- Microscopios electrónicos de barrido con microanálisis:
 - SEM Zeiss DSM 950. Equipado con un sistema de microanálisis EDS Tracor Northern Micro Z-II.
 - FE-SEM Hitachi S-4700. Equipado con dos sistemas de microanálisis EDS y WDS de Noran.
 - Hitachi TM-1000
 - Microscopio electrónico de transmisión con microanálisis:
 - Hitachi H-7100 (125kV). Equipado con un sistema de microanálisis EDS Rontec.
 - Microscopios ópticos de luz reflejada y transmitida
 - Carl Zeiss Axiophot Stereomicroscope y varios modelos más.
 - Preparación de muestras:
 - Laboratorio de corte medio, fino, rectificado y pulido de muestras densas y porosas. Preparación metalográfica. Sputtering para metalización y/o recubrimientos de muestras.
 - Gatan dual Ion Mill para ataque iónico de muestras densas para transmisión.
 - Difractómetros de Rayos X:
 - Difractómetro de polvo Bruker D8 Advance
 - Difractómetro de polvo Bruker D8 Advance con detector rápido (lynxeye).
 - Dilatómetros:
 - Diferencial Netzsch Gerätebau modelo 402 EP
 - Adamel Lhomargy DI-24
 - SETARAM TMA Setsys 16/18
 - Viscosímetro de alta temperatura:
 - Haake ME 1700
 - Analizador térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG):
 - Netzsch STA 409/C)
 - Calorímetro diferencial de barrido:
 - SETARAM Setsys Evolution
 - Microscopio de calefacción:
 - Hesse Instruments con óptica de Leica-Microsystems y Análisis de Imagen (EMI)
 - Ángulo de Contacto y Tensión Superficial
 - EasyDrop standard de KRÜSS
 - Rugosimetría
 - Rugosímetro Surtronic 3+ (Taylor Hobson).
 - Perfilómetro: Talystep
 - Elipsometría Espectral
 - M-2000U con cámara de humedad
 - Laboratorio de Caracterización Eléctrica.
- Difusividad Térmica (Pulso Láser)
 - HOLOMETRIX MICROMET. Modelo THERMAFLASH 2200
 - Laboratorio de análisis químico:
 - Espectrómetros de emisión atómica con fuente de plasma (ICP-OES): Espectrómetro IRIS ADVANTAGE de Termo Jarrel Ash
 - Espectrómetro de absorción atómica de llama, cámara de grafito y FIAS. Espectrómetro Perkin Elmer 2100.
 - Ionómetro con electrodos selectivos de F, Cl y pH
 - Espectrómetro de fluorescencia de Rayos X
 - Analizador de N₂/O₂
 - Analizador diferencial de N₂-O₂ LECO TC-436.
 - Espectrofotómetros UV-Visible e IR-C
 - FTIR con ART y microscopio:
 - FTIR Perkin Elmer Spectrum 100
 - Microscopio RAMAN CONFOCAL con Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM):
 - WITec / ALPHA 300AR
 - Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM):
 - Cervantes, NANOTEC Electrónica)
 - Spark Plasma Sintering:
 - DR. SINTER SPS-1050-CE
 - Laboratorio de Caracterización de Polvos Cerámicos y Materiales en Verde:
 - Determinación de tamaños de partícula por difracción láser (Mastersizer S, Malvern)
 - Determinación de superficie específica BET (Monosorb Surface Area Analyser MS-13, Quantachrome)
 - Determinación de la densidad real de polvos por picnometría de helio (Multipycnometer, Quantachrome)
 - Determinación de superficie específica (multipunto) y curvas de adsorción de N₂ (ASAP 2020)
 - Laboratorio de Ensayos Mecánicos.
 - Hornos y mullas de medid y alta temperatura
 - Instalaciones de laboratorio general
 - Infraestructura, y experiencia, necesaria para simular Diagramas de Equilibrio de Fases mediante los programas Thermo-Calc y/o FactSage
 - Consultar www.icv.csic.es para mayores detalles.

Campus Internacional
excelencia UAM
CSIC

EL ICV EN CERES ♀



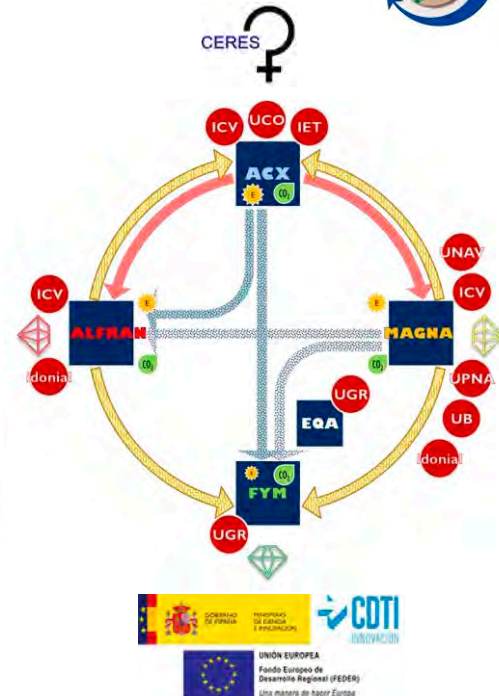
✓ Disminución de residuos



✓ Valorización de residuos para nuevos productos



A.H. De Aza, M.A. Rodríguez, S. Martínez,
C. Baudín, S. Serena, M.A. Sainz, A. Caballero
+ personal apoyo



PUESTA A PUNTO DE UN PROTOCOLO DE VALORIZACIÓN

EN FUNCIÓN DEL TIPO MATERIAL A RECUPERAR

- ✓ **Factores críticos** del material a valorizar.
 - **Reproducibilidad** del suministro
 - **Homogeneidad** del material recuperado



Ejemplos de valoración en CERES ♀

Refractarios Recuperados (RR)



Escoria de Acero Inoxidable (EAI)



Ø < 10 mm

Ø > 10 mm

PUESTA A PUNTO DE UN PROTOCOLO DE VALORACIÓN

EN FUNCIÓN DEL TIPO MATERIAL A RECUPERAR

✓ **Refractarios** Recuperados (RR)



¡PROTOCOLO QUE MAXIMICE EL APROVECHAMIENTO DE ALTO VALOR!

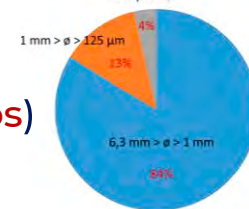
(Mat. Refractarios vs Mat. Construcción)

PUESTA A PUNTO DE UN PROTOCOLO DE VALORIZACIÓN

EN FUNCIÓN DEL TIPO MATERIAL A RECUPERAR

- ✓ **Refractarios** Recuperados (RR)
- ✓ ¡**PROTOCOLO** QUE MAXIMICE EL APROVECHAMIENTO DE ALTO VALOR!

Refractario de Cuchara Colada
Zona de Seguridad
125 μm > φ



- Procesamiento baja intensidad (minimización del % de **finos**)
- Separación magnética (segregación de **elementos ajenos perjudiciales**)
- Obtención de un **producto homogéneo**



Gruesos
6,3 mm > φ > 1 mm



Intermedios
1 mm > φ > 125 μm



Finos
125 μm > φ

“Minimización de la huella de carbono en los productos refractarios, la simbiosis industrial”

VALORIZACIÓN

CON EL FOCO EN LA REUTILIZACIÓN EN NUEVOS PRODUCTOS REFRACTARIOS

- ✓ Refractarios Recuperados (RR)
- ✓ Escoria de Acero Inoxidable (EAI)
 - Máxima temperatura de empleo (refractariedad)
 - Análisis Químico (AQ)
 - Difracción Rayos X (DRX)
 - Microscopía de Calefacción (MC)
 - ...

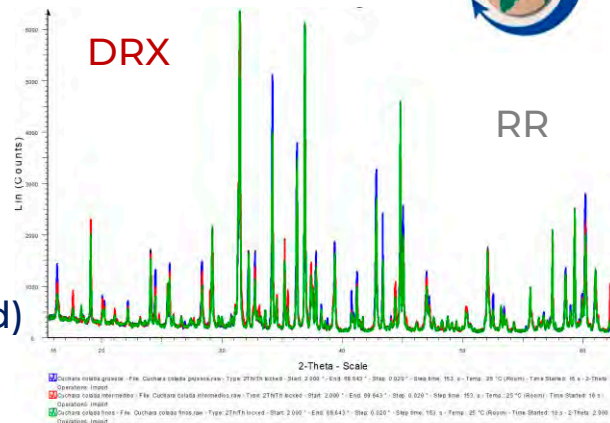
VALORIZACIÓN

CON EL FOCO EN LA REUTILIZACIÓN EN NUEVOS PRODUCTOS REFRACTARIOS

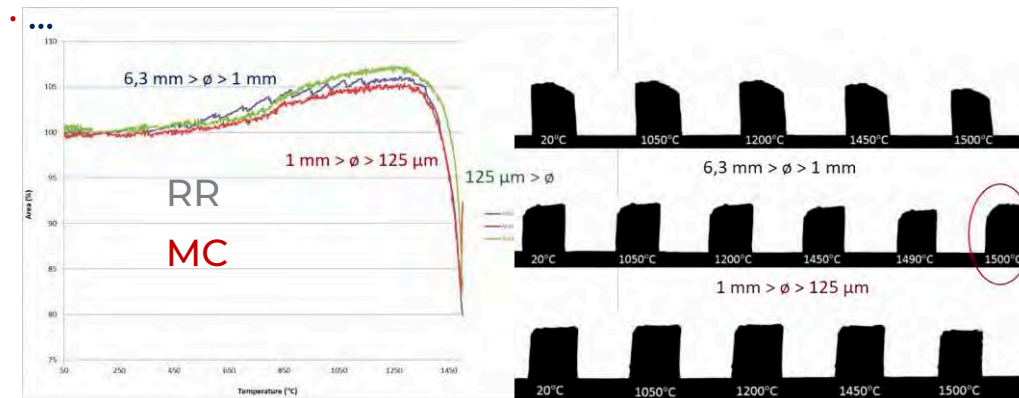
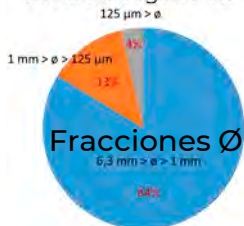
- ✓ **Refractarios** Recuperados (RR)
- ✓ Escoria de Acero Inoxidable (EAI)

- Máxima temperatura de empleo (refractariedad)

- Análisis Químico (AQ)
- Difracción Rayos X (DRX)
- Microscopía de Calefacción (MC)



Refractario de Cuchara Colada
Zona de Seguridad
125 μm > φ



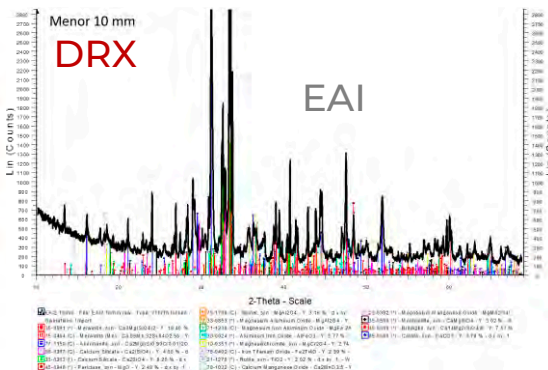
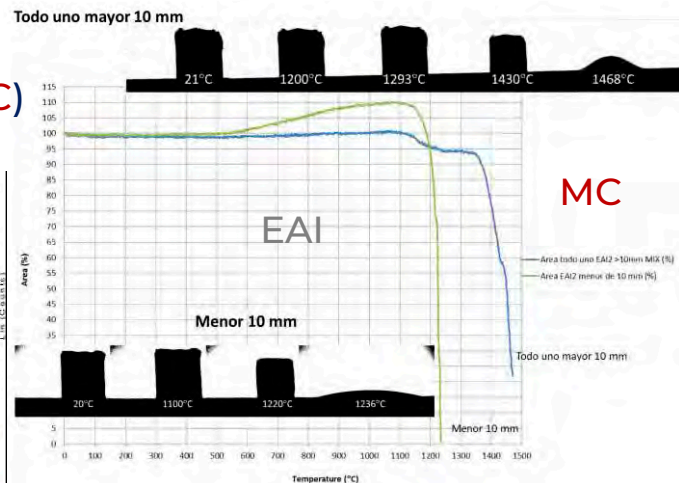
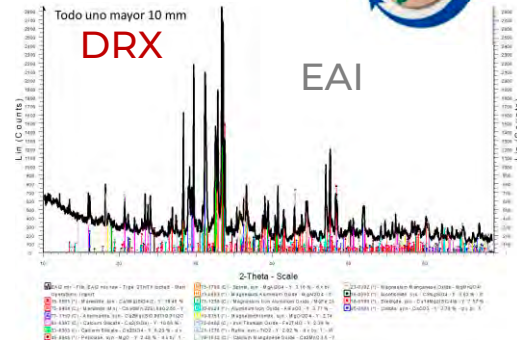
VALORIZACIÓN

CON EL FOCO EN LA REUTILIZACIÓN EN NUEVOS PRODUCTOS REFRACTARIOS

- ✓ Refractarios Recuperados (RR)
- ✓ Escoria de Acero Inoxidable (EAI)

- Máxima temperatura de empleo (refractariedad)

- Análisis Químico (AQ)
- Difracción Rayos X (DRX)
- Microscopía de Calefacción (MC)
- ...



AQ

	EAI 2 "Todo uno mayor 10 mm" (%)	EAI 2 "Menor 10 mm" (%)
CaO	47.5	44.6
Fe ₂ O ₃	0.81	1.62
MgO	8.84	9.90
SiO ₂	28.5	30.6
TiO ₂	1.23	1.48
Al ₂ O ₃	5.12	4.90
SO ₂	0.41	0.26
MnO	1.60	2.11
Cr ₂ O ₃	2.62	3.40
P. Calcinación	3.40	1.03

VALORIZACIÓN

CON EL FOCO EN LA REUTILIZACIÓN EN NUEVOS PRODUCTOS REFRACTARIOS

- ✓ Refractarios Recuperados (RR)
- ✓ Escoria de Acero Inoxidable (EAI)
 - Puntos críticos microestructurales (microestructura)
 - Tamaño de partícula y superficie específica (a emplear en la formulación)
 - % fase amorfa/vítrea (historia térmica ej. EAI)
 - Generación de fases gaseosas a T°C intermedias (sobrepresiones en el material)
 - ...

EAI



VALORIZACIÓN

CON EL FOCO EN LA REUTILIZACIÓN EN NUEVOS PRODUCTOS REFRACTARIOS

- ✓ Refractarios Recuperados (RR)
 - ✓ Escoria de Acero Inoxidable (EAI)
- Compatibilidad química (CQ) (Diagramas Equilibrio Fases -DEF-)
- Elementos críticos composicionales (AQ y DRX)
 - CQ para empleo en nuevos productos



- Constituida mayoritariamente por Merwinita $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_6$, Akermanita $\text{Ca}_2\text{MgO}_5\text{Si}_2$ (fase del grupo de la Merwinita), Silicato dicálcico Ca_2SiO_4
- en menor cuantía por, Espinelas de composición variable MgAl_2O_4 , $\text{MgFe}_2\text{Al}_4\text{O}_{10}$, Magnesio cromita MgCr_2O_4 , ... Óxido de titanio y hierro Fe_2TiO_4 , Óxido de hierro y aluminio AlFeO_3 , Óxido de calcio y manganeso Ca_2MnO_5 y probablemente por Periclasa MgO , algo de Monticelita (CaMgSiO_4) y una fase tipo Bredigita (cuya estequiometría puede ser variable en función del contenido de magnesio entre 7CaO-MgO-SiO_2 y 5CaO-MgO-3SiO_2), Calcita CaCO_3 ...
- fase vítrea residual.

VALORIZACIÓN

CON EL FOCO EN LA REUTILIZACIÓN EN NUEVOS PRODUCTOS REFRACTARIOS

- ✓ Refractarios Recuperados (RR)
- ✓ Escoria de Acero Inoxidable (EAI)

- Límites aplicación 

- Posibles usos / aplicaciones

- Como **árido** en nuevas composiciones refractarias y/o aislantes (RR y EAI)

- Como **sistemas ligantes** en hormigones (EAI)

- **Generadores de otras fases** interesantes por reacción (Subproductos ricos en MgO → Generación $MgAl_2O_4$)

...



- ¡**NUEVOS PRODUCTOS!**



NUEVOS ECO-PRODUCTOS



Materias primas vírgenes

Recicladas



○ Acondicionamiento



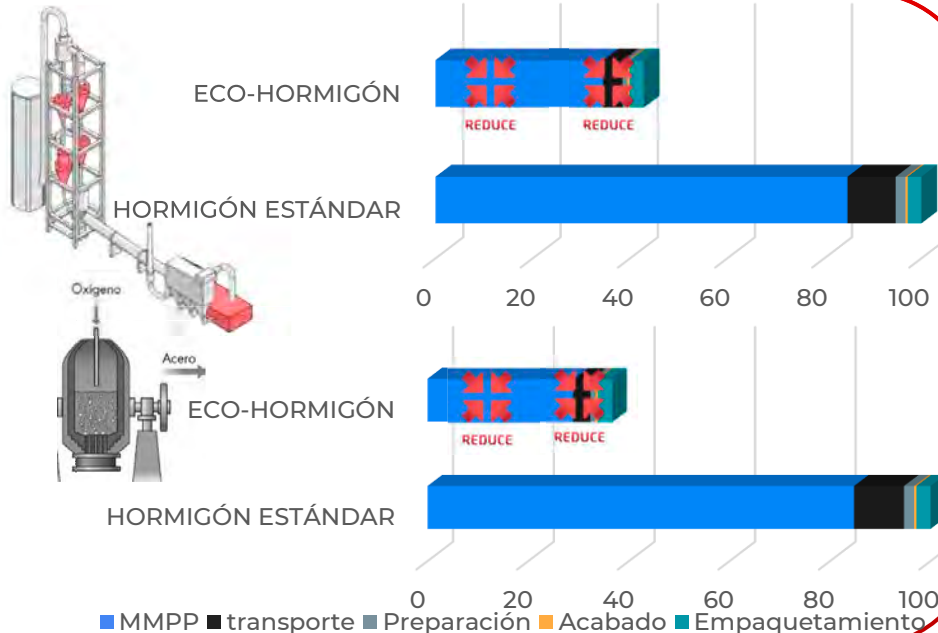
Transporte



RR

Fabricación

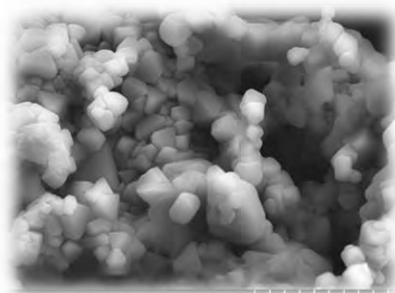
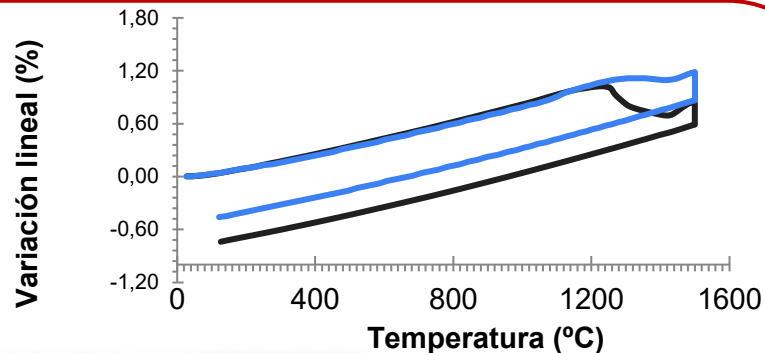
MM.PP.	Kg CO ₂ /t
RR*	7
MULLITA	145
BAUXITA	150



Reducción de hasta el **63%** de emisiones de CO₂ asociadas a la fabricación

RR

Propiedades
Funcionalidad



Vida útil esperada + 12%

EAI

Fabricación

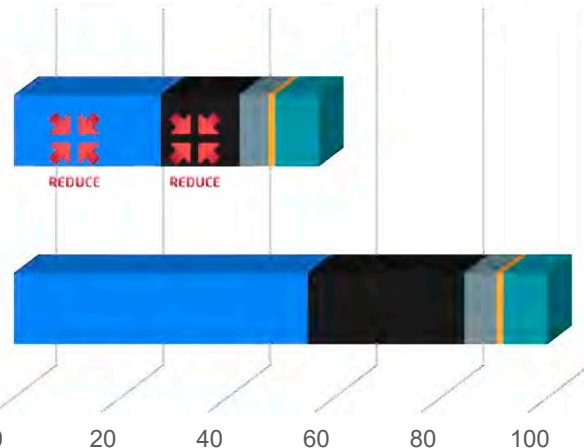
MMPP	Kg CO ₂ /t
EAI	7
Chamota Ligera	145



SUBPRODUCTO DE ALTO VALOR AÑADIDO



AISLANTE CON ESCORIA



■ MMPP ■ transporte ■ Preparación ■ Acabado ■ Empaquetamiento



Reducción del 42% de emisiones de CO₂ asociadas a la fabricación

EAI

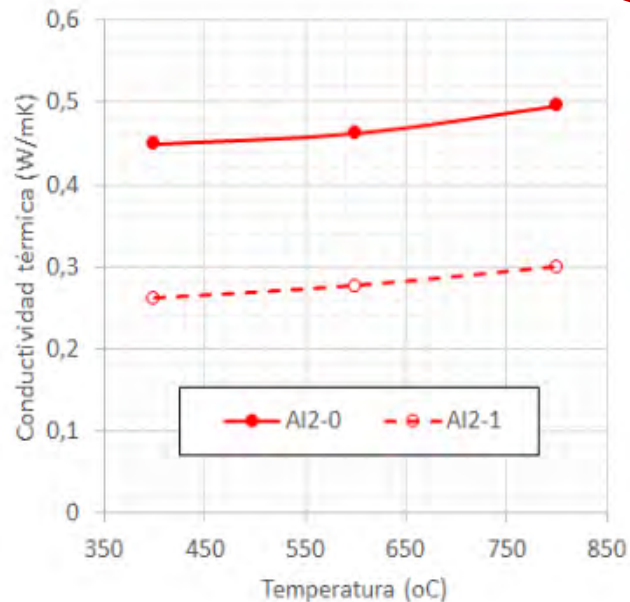
Servicio
(vida útil)

Pérdida de calor (W/m²)

AI2-0	2,212
AI2-1	1,372



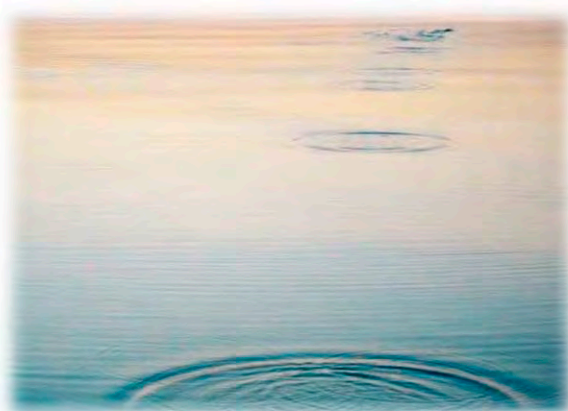
SUBPRODUCTO
DE ALTO VALOR
AÑADIDO



Ahorro energético del **38%** en servicio en el cliente (aislamiento)

Eco-diseño

Entrada en el nuevo ciclo de vida



CONCLUSIONES

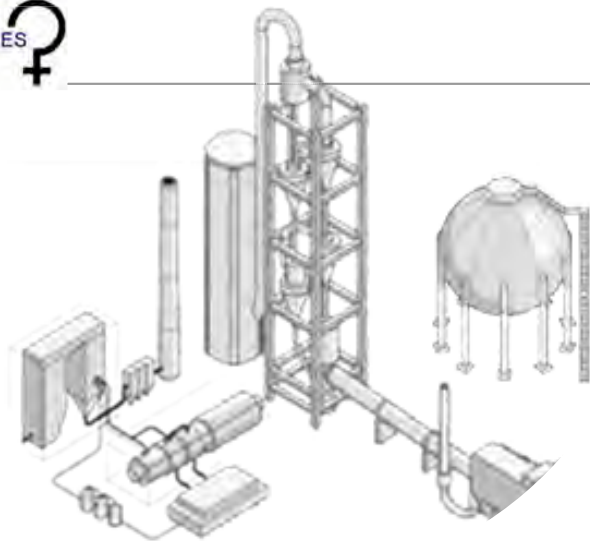
La **SIMBIOSIS INDUSTRIAL** beneficia a todos, actores implicados directamente o no.

Con ella, se proporciona una segunda vida a un **residuo**, por lo que:

- Se minimizará la explotación de recursos vírgenes
- Se evitará la emisión de CO₂ a la atmósfera
- Se generará una disminución de vertidos
- Se multiplican las posibilidades de diseño....

CERES es un proyecto de **simbiosis industrial**.

El estudio realizado permitirá sentar las vías para una fabricación de **nuevos productos refractarios de alto valor añadido** a partir de **subproductos industriales**, lo que permite integrar la economía circular en la industria refractaria con garantías más allá del reemplazo de refractarios tras su vida útil.



AGRADECIMIENTOS

PROYECTO **CERES**

PROYECTO COFINANCIADO POR **CDTI** Y LA **UNIÓN EUROPEA**

FONDO EUROPEO DE DESARROLLO REGIONAL (**FEDER**) 2014-2020 – “PROGRAMA OPERATIVO PLURIRREGIONAL DE ESPAÑA”

A TRAVÉS DEL PROGRAMA “**MISIONES CDTI**”, EN EL MARCO DEL PROGRAMA ESTATAL DE LIDERAZGO EMPRESARIAL EN I+D+I DEL PLAN ESTATAL DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TÉCNICA Y DE INNOVACIÓN 2017-2020.

ACERINOX

UCA

X JORNADAS CÁTEDRA ACERINOX
MARZO 2023



MINIMIZACIÓN DE LA HUELLA DE CARBONO EN LOS PRODUCTOS REFRACTARIOS, LA SIMBIOSIS INDUSTRIAL

MARGARITA ÁLVAREZ. **ALFRAN S.A.**

ANTONIO H. DE AZA. **INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO (ICV) - CSIC**

CONTACTO:



+ 34 955 63 42 00 Alfran

+34 91 735 58 40 ICV-CSIC



mam@alfran.com / www.alfran.com

aaza@icv.csic.es / www.icv.csic.es



X JORNADAS CÁTEDRA ACERINOX

