

Estudio de la escoria de acería de HAE -Aspectos expansivos y ambientales-

Tesis doctoral realizada por:
[Miren Karmele Otegui Alday](#)

Dirigida por:
[Marilda Barra Bizinotto](#)
[Diego Fernando Aponte Hernández](#)

Programa de doctorado:
[Ingeniería de la Construcción](#)

Barcelona, [junio de 2019](#)



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental

TESIS DOCTORAL



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Estudio de la escoria de acería de HAE: aspectos expansivos y ambientales

Miren Karmele Otegui Alday

ADVERTIMENT La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del repositori institucional UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) i el repositori cooperatiu TDX (<http://www.tdx.cat/>) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual **únicament per a usos privats** emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei UPCommons o TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a UPCommons (*framing*). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del repositorio institucional UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) y el repositorio cooperativo TDR (<http://www.tdx.cat/?locale-attribute=es>) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual **únicamente para usos privados enmarcados** en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio UPCommons No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a UPCommons (*framing*). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the institutional repository UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) and the cooperative repository TDX (<http://www.tdx.cat/?locale-attribute=en>) has been authorized by the titular of the intellectual property rights **only for private uses** placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading nor availability from a site foreign to the UPCommons service. Introducing its content in a window or frame foreign to the UPCommons service is not authorized (*framing*). These rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Acta de calificación de tesis doctoral

Curso académico: 2018-2019

Nombre y apellidos MIREN KARMELE OTEGUI ALDAY

Programa de doctorado INGENIERÍA DE LA CONSTRUCCIÓN

Unidad estructural responsable del programa DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL

Resolución del Tribunal

Reunido el Tribunal designado a tal efecto, el doctorando / la doctoranda expone el tema de su tesis doctoral titulada “*Estudio de la escoria de acería de HAE -Aspectos expansivos y ambientales-*”

Acabada la lectura y después de dar respuesta a las cuestiones formuladas por los miembros titulares del tribunal, éste otorga la calificación:

NO APTO

APROBADO

NOTABLE

SOBRESALIENTE

(Nombre, apellidos y firma)		(Nombre, apellidos y firma)	
Presidente/a		Secretario/a	
(Nombre, apellidos y firma)			
Vocal	Vocal	Vocal	Vocal

_____, _____ de _____ de _____

El resultado del escrutinio de los votos emitidos por los miembros titulares del tribunal, efectuado por la Comisión Permanente de la Escuela de Doctorado, otorga la MENCIÓN CUM LAUDE:

SÍ

NO

(Nombre, apellidos y firma)		(Nombre, apellidos y firma)	
Presidente/a de la Comisión Permanente de la Escuela de Doctorado		Secretario/a de la Comisión Permanente de la Escuela de Doctorado	

Barcelona, _____ de _____ de _____

Resumen

Se denomina Escoria de Horno Arco Eléctrico (EHAE) al subproducto que se obtiene en la producción de acero en hornos de arco eléctrico. De acuerdo a la asociación europea de escorias (EUROSLAG), el año 2016 en Europa se han registrado 18,4Mt de escorias de acería, de las cuales el 32,2% proviene de HAE.

El árido siderúrgico, producto de la valorización de escorias, presenta propiedades similares al árido natural, habilitando su uso en el sector de la construcción. En Europa el año 2016, el 46% de las escorias de acería se ha utilizado en construcción de carreteras y 14,1% ha sido depositado.

En las diferentes experiencias de uso de las escorias en construcción, se ha encontrado que presentan inestabilidad volumétrica, poniendo en peligro la durabilidad de las obras ejecutadas. Igualmente, la utilización de escorias en construcción puede provocar la contaminación del entorno debido a la lixiviación de los metales pesados que contienen las EHAE. Siguiendo las directrices marcadas por la comisión europea hacia una economía circular, es de relevancia realizar el Análisis de Ciclo de Vida (ACV) de las diferentes alternativas de gestión/utilización de las escorias, para optar la que menor impacto ambiental ocasiona.

En esta tesis se ahonda en el conocimiento de los fenómenos de expansión, lixiviación y ACV de las EHAE, para utilizar el árido siderúrgico de forma segura y durable en construcción. Partiendo de una EHAE con una expansión inicial superior a 3,5%v, medida según UNE-EN 1744-1, se aborda el estudio de la expansión por dos vías. Por un lado, se hace una caracterización de la microestructura de la EHAE para conocer las causas de expansión empleando diferentes técnicas analíticas (Fluorescencia de Rayos X, contenido de cal libre, termogravimetría, Difracción de Rayos X, Microscopia electrónica de barrido, Microsonda electrónica de barrido y porosimetría por intrusión de mercurio).

Por otro lado, se estudia el fenómeno de expansión cuantificando la deformación volumétrica mediante ensayos normalizados de laboratorio (UNE-EN 1744-1 y ASTM D4792) y simulando la aplicación de las EHAE como material de relleno en estado de confinamiento, bajo condiciones controladas de cámara húmeda y en un ensayo a escala sometido a las condiciones naturales en el exterior. Además, siguiendo el modelo de cuantificación de fuerza de expansión de George Wang, se diseña, desarrolla e implementa un sistema capaz de medir la fuerza de expansión de EHAE. Con el equipo de fuerza de expansión se ha podido determinar la presión de hinchamiento que ejerce la EHAE. También se estudia el efecto de tener la escoria en una matriz rígida, por lo que se fabrica hormigón con EHAE para evaluar las consecuencias de la expansión en este tipo de matrices.

Para el estudio de la lixiviación, mediante ataque por agua regía se obtienen las cantidades totales de contaminantes en las EHAE; comparando los resultados del ensayo de lixiviación de conformidad (UNE-EN 12457-2) con los límites impuestos en Decreto 32/2009, sobre la

valorización de escorias siderúrgicas en Cataluña, se llega a que EHAE son valorizables ambientalmente. Con el ensayo de dependencia pH (Method 1313) se conoce la capacidad de neutralización del entorno de EHAE y se cuantifican las emisiones en diferentes entornos de basicidad y acidez. Con los ensayos de percolación (BS EN 14405:2017) se obtienen los principales mecanismos de liberación de contaminantes de las EHAE.

Se evalúan los fenómenos de expansión y lixiviación de EHAE en estado fresco y a 18 meses de maduración apilada a la intemperie. Se comprueba el efecto de la carbonatación del material en la lixiviación.

Finalmente, se hace un ACV de la valoración de 1t de EHAE en la planta Adec Global S.L., y de la entrega de material a pie de obra para la construcción de 1m³ de subbalasto construida en L'Hospitalet de Llobregat. El análisis se realiza con Simapro con el método CML-IA, utilizando datos reales de la planta valorizadora, consumos reales de la obra y la base de datos Ecoinvent.

Palabras clave: Escoria de HAE, expansión, inestabilidad volumétrica, lixiviación, Análisis de Ciclo de Vida.

Abstract

Electric Arc Furnace Slag (EAFS) is the by-product generated in the steel making process in electric arc furnaces. According to the European slag association, EUROSLAG, 18,4Mt of steel slag have been reported, of which 32,2% comes from EAF, in Europe in 2016.

The steel slags present similar properties to the natural aggregate, enabling the use of EAFS in construction. In Europe in 2016, 46% of steel slag has been used in road construction, and 14,1% has been dumped.

In different experiences using steel slags in construction, it has been found that they could potentially present volumetric instability, compromising the durability of the executed works. Likewise, the use of steel slags in construction might cause the contamination of the environment due to the leaching of the heavy metals they contain. Following the guidelines set by the European Commission towards a circular economy, it is important to carry out the Life Cycle Assessment (LCA) of the management and/or use alternatives of the slags, to select the option with the least environmental impact through an objective methodology such as the LCA.

In this thesis the knowledge of the expansion and leaching phenomena and LCA of the EAFS is investigated, in order to use the steel slags in a safe and durable way in construction. Starting with an EAFS sample with an initial swelling, measured according to UNE-EN 1744-1, greater than 3,5% in volume, the study of the expansion is approached in two ways. On the one hand, a characterization of the EAFS microstructure is done to know the causes of expansion using different analytical techniques (FRX, free lime content, TGA, DRX, SEM-EDS, EPMA and MIP).

On the other hand, the potential swelling of slag is studied by quantifying the volumetric deformation by means of standardized laboratory tests (UNE-EN 1744-1 and ASTM D4792) and simulating the application of the EAFS as filling material in a confined state, under controlled conditions in a humidity chamber and outdoors. In addition, following George Wang's expansion force quantification model, a system capable of measuring the EAFS expansion force is designed, developed and implemented. It has been possible to determine the swelling pressure exerted by the EAFS with the mentioned expansion force equipment. Concrete is manufactured with EAFS to evaluate the consequences of the EAFS' swelling in a rigid matrix.

For the leaching study, the total amounts of pollutants in the EAFS are obtained by the extraction method with aqua regia (ISO 11466:1995); matching the results in the compliance leaching test (UNE-EN 12457-2) with the limits imposed in the Decree 32/2009, on the recovering of steel slag in Catalonia, it is confirmed that EAFS are environmentally recoverable. With the pH-dependence (Method 1313) characterization test, the EAFS's capacity on acid or base neutralization of the environment is achieved, and the emissions in different basic or acidic media are quantified. With the percolation test (BS EN 14405:2017), the main mechanism for the release of pollutants from EAFS are found.

The potential swelling and leaching of EAFS are evaluated in fresh state and at 18 months of outdoors weathering action, in addition to checking the effect of the carbonation of the material in the leachate.

Finally, the Life Cycle Assessment (LCA) of 1t of EAFS production in Adec Global S.L. recovery plant, and the delivery of material on site for the construction of 1m³ of sub-ballast, which was built in L'Hospitalet de Llobregat, are done. The assessment is carried out with Simapro, using the CML-IA method, with real data from the valorization plant, real consumptions in the building of the railroad and additional data from the Ecoinvent database.

Keywords: EAF slag, swelling, volume stability, leaching, Life Cycle Assessment (LCA)

Agradecimientos

En primer lugar, quiero mostrar mi más sincero agradecimiento a mis directores de tesis, Marilda Barra Bizinotto y Diego Aponte. A Marilda Barra, por aceptar ser directora de esta tesis y por todos los conocimientos transmitidos durante estos años. A Diego por la paciencia que ha tenido conmigo, por la motivación y persistencia para seguir adelante, y sobre todo por haber sido mucho más que un director, un amigo incondicional.

Gracias al departamento de Educación, Política Lingüística y Cultura del Gobierno Vasco por la concesión de la beca PREDOC (Programa Predoctoral, de Formación de Personal Investigador no doctor) para el desarrollo de esta tesis doctoral.

Todo mi agradecimiento a la empresa Adec Global S.L. por su involucración y colaboración en el desarrollo de esta tesis, suministrando todo el árido siderúrgico estudiado, además de información relevante para el análisis de ciclo de vida realizado.

Al personal de la Universitat Politècnica de Catalunya, UPC, en particular al grupo de investigación MATCAR (Materiales de construcción y carreteras), a los técnicos de laboratorio, especialmente a Eufronio, Patricia y Sergi, cuya experiencia, consejos y soporte han sido primordiales en la realización de la campaña experimental. A Alejandro Josa y Violeta Vargas por su valioso apoyo con el análisis de ciclo de vida. Susanna Valls, moltes gràcies per tot.

Agradecer a Joan Formosa, por realizar los ensayos de termogravimetría y asesorar en la interpretación de los mismos. Igualmente, Servando Chinchón por realizar los ensayos de Difracción de Rayos X a temperaturas elevadas y compartir conmigo sus profundos conocimientos sobre mineralogía. Gracias a Ignasi Casanova y Natalia Czuma por brindarme la posibilidad de realizar ensayos de termogravimetría de comprobación de algunos parámetros de equipo.

Quiero manifestar mi gratitud a Javier Urreta e Iñigo Vegas por darme la oportunidad de realizar mi estancia externa en TECNALIA (División de Tecnologías de la Construcción). A Asier Oleaga, María Cano y José Antonio Ibáñez por hacer el día a día más ameno durante esta estancia, aparte de compartir conmigo su saber en construcción y mineralogía.

Mi reconocimiento a Jaime Arturo Quintero Galeano y Gustavo Valencia Corredor por realizar su trabajo final de máster en Ingeniería Estructural y de la Construcción (UPC) bajo mi tutoría externa. A todos los estudiantes (Andreu, Ana, Ricardo, Thai, Menard, Rolando, Adriana, Andressa, Renan) y técnicos que he coincidido, con vuestra compañía las largas horas han sido más llevaderas y productivas. Especialmente a TFM, Cristian, Gustavo y Alexandra, siempre proactivos para experimentar, he aprendido y disfrutado muchísimo de y con cada uno de vosotros.

Eskarrik asko etxeokoak! Babesa eta ekiteko grina jaso ditut zuengandik, ez etsitzekoa, denon lanan ondoriotako bat da hau. Aloña, zukin jardutea bai dala aberasgarria!

Índice de contenido

RESUMEN	V
ABSTRACT	VII
AGRADECIMIENTOS	IX
ÍNDICE DE CONTENIDO	XI
ÍNDICE DE TABLAS	XV
ÍNDICE DE FIGURAS	XIX
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Aplicación de la escoria siderúrgica en la construcción	2
1.2 Objetivo Principal	4
1.3 Objetivos Específicos	4
1.4 Estructura de documento	5
CAPÍTULO 2 MATERIALES	7
2.1 Introducción	7
2.2 Materiales	7
2.3 Caracterización Química	11
2.4 Caracterización Física	13
2.4.1 Granulometría	13
2.4.2 Densidad	14
2.4.3 Porosimetría por intrusión de mercurio	14
2.4.4 Ensayo de machacabilidad	27
2.4.5 Proctor Modificado	30
CAPÍTULO 3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	31
3.1 Introducción	31

3.2	Objetivos	32
3.3	Estado del conocimiento	33
3.3.1	Producción de Escoria de Horno Arco Eléctrico.....	34
3.3.2	Tratamientos de enfriamiento.....	35
3.3.3	Propiedades de la escoria de HAE.....	36
3.4	Materiales	43
3.5	Metodología	44
3.5.1	Caracterización Química	44
3.5.2	Caracterización Mineralógica.....	49
3.6	Resultados y discusión	51
3.6.1	Caracterización Química	51
3.6.2	Caracterización Mineralógica	65
3.7	Conclusiones	113

CAPÍTULO 4 EXPANSIÓN **117**

4.1	Introducción	117
4.2	Objetivos	117
4.3	Estado del conocimiento	118
4.3.1	Efecto de la expansión, metodologías utilizadas para su determinación y criterios de aceptación del uso de las escorias.....	126
4.3.2	Aplicaciones	128
4.4	Materiales	131
4.5	Metodología	131
4.5.1	Deformación volumétrica.....	131
4.5.2	Fuerza de Expansión.....	137
4.5.3	Hormigón con escoria de HAE.....	140
4.6	Resultados y discusión	144
4.6.1	Deformación volumétrica	144
4.6.2	Fuerza de expansión	157
4.6.3	Hormigón con escoria de HAE.....	170
4.7	Conclusiones	175

CAPÍTULO 5 LIXIVIACIÓN **179**

5.1	Introducción	179
5.2	Objetivos	180
5.3	Estado del conocimiento	181
5.3.1	Escenarios de lixiviación	182
5.3.2	Mecanismos de transporte.....	183

5.3.3	Mecanismos de liberación	184
5.3.4	Factores que afectan a la lixiviación.....	184
5.3.5	Ensayos de lixiviación.....	204
5.4	Materiales	208
5.5	Metodología	209
5.5.1	Contenido total de elementos.....	209
5.5.2	Ensayo de conformidad.....	210
5.5.3	Ensayo de Percolación	211
5.5.4	Ensayo de Dependencia pH	213
5.5.5	Carbonatación	214
5.6	Resultados y Discusión.....	216
5.6.1	Composición química; Contenido total	216
5.6.2	Ensayo de Conformidad UNE EN 12457-2.....	219
5.6.3	Dependencia pH Method 1313.....	226
5.6.4	Ensayo de percolación BS EN 14405:2017.....	233
5.7	Conclusiones.....	242
 <u>CAPÍTULO 6 ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA.....</u>		<u>247</u>
6.1	Introducción	247
6.2	Objetivos.....	248
6.3	Fundamentos del Análisis de Ciclo de Vida.....	249
6.3.1	Concepto del ACV	249
6.3.2	Evolución y Normativa de ACV.....	249
6.3.3	Objetivo y alcance de ACV	251
6.3.4	Análisis de Inventario	251
6.3.5	Evaluación de ACV	252
6.3.6	Interpretación del ACV	255
6.4	Materiales	255
6.4.1	Árido siderúrgico.....	256
6.4.2	Árido Calizo Fino	257
6.4.3	MASA.....	257
6.5	Metodología	257
6.5.1	Caracterización de material MASA para subbalasto	257
6.5.2	Análisis de ciclo de vida	266
6.6	Resultados y Discusión.....	268
6.6.1	Inventario del análisis	268
6.6.2	Evaluación del impacto	270
6.7	Conclusiones	279

<u>CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN</u>	281
7.1 Conclusiones generales	281
7.1.1 Conclusiones específicas	282
7.2 Futuras líneas de investigación	286
<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	289
<u>ANEXO</u>	303
9.1 Resultados de ensayo de conformidad UNE EN 12457-2 [28]	303
9.2 Resultados de ensayo de percolación BS EN 14405:2017 [29]	304

Índice de tablas

Tabla 2.1: Expansión de la muestra objetivo según ensayo acelerado de vapor UNE-EN 1744:2010 [17].....	7
Tabla 2.2: Composición química por FRX en polvo expresada en óxidos y % en peso	12
Tabla 2.3: Índices de basicidad de las diferentes fracciones de KOS	13
Tabla 2.4: Densidad de KOS t0	14
Tabla 2.5: Parámetros del equipo de MIP	19
Tabla 2.6: Identificación de las muestras analizadas por MIP	20
Tabla 2.7: Valores promedio de los parámetros de MIP para las submuestras en forma de polvo, M1 y M2	21
Tabla 2.8: Valores de los parámetros de MIP para la muestra en forma granular M3, KOS t0 0/4mm sin finos >63µm.....	23
Tabla 2.9: Valores promedio de los parámetros de MIP para las partículas M4-M7, KOS t0 4/11,2mm.....	24
Tabla 2.10: comparativa de los valores de los parámetros de MIP de las diferentes muestras	27
Tabla 3.1: Composición química de escorias de acería según Piatak [50], y de EHAE por Yi [51]	37
Tabla 3.2: Principales fases mineralógicas, junto a su contenido en peso, presentes en escorias básicas de acería según Goldring y Juckes [54].....	39
Tabla 3.3: Reacciones químicas y rango de temperaturas analizadas en los termogramas:	49
Tabla 3.4: Contenido de cal libre (%peso) según ensayo de la norma UNE-EN 1744-1 [17]	51
Tabla 3.5: Muestras analizadas por termogravimetría:	54
Tabla 3.6: Liberaciones acumuladas en los 8 ciclos de los elementos mayoritarios expresadas en % de óxidos en peso de material.....	64
Tabla 3.7: Liberación acumulada en los 8 ciclos de los elementos mayoritarios expresadas en % de óxidos respecto al correspondiente contenido en FRX	64
Tabla 3.8: Nomenclatura utilizada en el espectro de DRX, nombre y fórmula de cada fase identificada.	67
Tabla 3.9: relación de muestra, número de puntos analizados e imagen de EPMA de la primera sesión.....	103
Tabla 3.10: Promedios de los óxidos analizados de los puntos analizados en cada partícula	104

Tabla 3.11: Clasificación de las fases minerales, morfológicamente diferentes a la vista en EPMA.....	104
Tabla 3.12: Relación de los tipos de fases morfológicamente diferentes en imágenes de EPMA con las fases identificadas en DRX.....	106
Tabla 3.13: Relación de puntos determinados como fase mineralógica Wustita.....	107
Tabla 3.14: Relación de puntos determinados como fase mineralógica Magnetita	107
Tabla 3.15: Relación de puntos determinados como fase mineralógica Calcium Iron Oxide (CaFe ₂ O ₄).....	108
Tabla 3.16: Relación de puntos determinados como fase mineralógica Cromita	108
Tabla 3.17: Relación de puntos determinados como fase mineralógica Magnetita	109
Tabla 3.18: Relación de puntos determinados como fase mineralógica Espinelas	109
Tabla 3.19: Relación de puntos determinados como fase mineralógica Gehlenite	110
Tabla 3.20: Relación de puntos determinados como fase mineralógica silicatos de bicalcico	110
Tabla 3.21: Relación de puntos determinados como hierro metálico.....	111
Tabla 3.22: Relación de puntos determinados como borde de hierro metálico	112
Tabla 3.23: Relación de puntos determinados como carbonatos de calcio.....	112
Tabla 4.1: Relación de aplicaciones de escorias de acería y propiedades, [51].	128
Tabla 4.2: Parámetros de dosificación de los hormigones fabricados, cantidades referidas a 1m ³ de hormigón.	141
Tabla 4.3: Asentamiento de hormigones según norma UNE-EN 12350-2 [94].....	142
Tabla 4.4: Densidad seca, aparente y absorción de agua de los hormigones HA y HB según norma UNE-EN 1097-6 [95].....	143
Tabla 4.5: Resultados del ensayo de expansión a vapor, UNE-EN 1744 [17], sobre todas las fracciones de KOS t0 y KOS t18.....	144
Tabla 4.6: Relación de expansión final registrada en ensayo acelerado a vapor, UNE-EN 1744-1 [17], con la obtenida por cálculo partiendo de las expansiones de las fracciones ...	147
Tabla 4.7: Resultados del ensayo de expansión sumergido en agua caliente, ASTM D4792 (2), sobre la fracción 0/25mm y fina 0/4mm de KOS t0 y KOS t18	149
Tabla 4.8: Valores de los parámetros y resultados de expansión volumétrica, utilizados y obtenidos mediante la ecuación de potencial de expansión de George Wang [20].	152
Tabla 4.9: Resultados de fuerza total de expansión	165
Tabla 4.10: Resultados de observaciones de partículas de la fracción 11,2/25mm después de 10 ciclos en Autoclave.....	167
Tabla 4.11: Resultados de observaciones de partículas de la fracción 4/ 11,2mm después de 10 ciclos en Autoclave.....	168
Tabla 4.12: Resultados de observaciones de partículas de la fracción 0/4mm después de 10 ciclos en Autoclave	168
Tabla 4.13: Ratios de ruptura de partículas en autoclave, en 10 ciclos a 135°C y 2 bar de presión durante 4horas	168

Tabla 4.14: Fuerza de expansión ejercida por unidad de volumen sólido expansiva efectiva	169
Tabla 4.15: Resistencia a compresión (MPa) de hormigón con KOS t0 y A/C=0,40 y 0,55 según norma UNE-EN 12390-3 [96].....	170
Tabla 4.16: Módulo elástico de Hormigón con KOS t0 y A/C=0,40 y 0,55 según norma UNE-EN 12390-13 [97].....	171
Tabla 5.1: Residuos de la producción de 1t de acero. Fuente: [45].	179
Tabla 5.2: Relación de parámetros influyentes en el proceso de carbonatación, fuente [126].	198
Tabla 5.3: Tendencia de las concentraciones de elementos en los lixiviados de BOF carbonatado, * no está claro; ** depende de las características del material; Fuente [125].	203
Tabla 5.4: Características de la serie EN 12457/1-4.....	208
Tabla 5.5: Pluviometría, y litros acumulados sobre la superficie del material expuesto a la intemperie, los datos de precipitación del Servei Meteorològic de Catalunya, [133]	208
Tabla 5.6: Temperatura media máxima y mínima registrada en el observatorio de Fabra, comarca Barcelonés. Fuente: Servei Meteorològic de Catalunya [133]	209
Tabla 5.7: Relación de elementos analizados en los lixiviados de las muestras.....	211
Tabla 5.8: Volumen de eluato de las diferentes fracciones, Mo porción de masa seca en la muestra.....	212
Tabla 5.9: Relación de elementos analizados en los lixiviados de percolación de las muestras	212
Tabla 5.10: Submuestras de KOS t18 carbonatadas con CO ₂ en forma de gas.....	214
Tabla 5.11: Resultados de contenido total de elementos en las muestras KOS. Valores de los NGR (Niveles Genéricos de Referencia) para metales y metaloides y protección de la salud humana aplicables en Cataluña	216
Tabla 5.12: Resultados de FRX expresados en elementos	217
Tabla 5.13: Resultados de contenidos totales de elementos mediante FRX en polvo y Ataque por agua regia, expresados en %	218
Tabla 5.14: Resultados de azufre total y sulfatos solubles en ácido	218
Tabla 5.15: Resultados de cloruros totales	219
Tabla 5.16: Resultados de pH y conductividad (mS/cm) de los lixiviados de UNE-EN 12457-2 [28]	219
Tabla 5.17: Valores límite de lixiviación (UNE-EN 12457-4) para que la escoria sea valorizable según decreto 32/2009 [135].	221
Tabla 6.1: Composición química expresado en forma de óxidos en porcentaje de peso ..	257
Tabla 6.2: Densidad y absorción de agua de ASA 0/40 y FCA 0/16.....	259
Tabla 6.3: Resultados del ensayo CBR en MASA.....	260
Tabla 6.4: Contenido de sulfatos, cloruros y materia orgánica de los materiales.....	261
Tabla 6.5: Coeficiente de uniformidad y curvatura de MASA	262
Tabla 6.6: Resultados de placa de carga según NLT-357:1998.....	263

Tabla 6.7: Liberación de contaminantes según UNE-EN 12457-4 [28] y sus límites según DECRETO 32/2009 [135]	265
Tabla 6.8: Equipos, y respectivos consumos, utilizados en ADEC GLOBAL S.L en la valorización de escorias.....	267
Tabla 6.9: Inventario del análisis de ciclo de vida de la valorización de 1t de árido siderúrgico	268
Tabla 6.10: Inventario del análisis de ciclo de vida de la valorización de 1t de árido siderúrgico, considerando el ahorro de 1t de vertido inerte	269
Tabla 6.11: Inventario del análisis de ciclo de vida de MASA para la ejecución de 1m ³ de subbalasto.....	270
Tabla 6.12: Inventario del análisis de ciclo de vida de MASA para la ejecución de 1m ³ de subbalasto, considerando el ahorro de vertido de material inerte.	270
Tabla 6.13: Resultados de la fase de caracterización por categoría de impacto para la valorización de 1t de árido siderúrgico.....	270
Tabla 6.14: Resultados de la fase de caracterización por categoría de impacto para la valorización de 1T de árido siderúrgico considerando el ahorro de vertido de 1T de material inerte.	271
Tabla 6.15: Resultados de la fase de caracterización por categoría de impacto para la valorización de 1m ³ de subbalasto.	272
Tabla 6.16: Resultados de la fase de caracterización por categoría de impacto para la valorización de 1m ³ de subbalasto, considerando el ahorro en vertedero inerte	274
Tabla 9.1: Resultados del ensayo de lixiviación de conformidad, UNE-EN 12457-2	303
Tabla 9.2: Resultados del ensayo de percolación, BS EN 14405:2017 [29] sobre KOS t0 0/25mm.....	304
Tabla 9.3: Resultados del ensayo de percolación, BS EN 14405:2017 [29] sobre KOS t18 0/25mm.....	305
Tabla 9.4: Resultados del ensayo de percolación, BS EN 14405:2017 [29] sobre CKOS t18 0/25mm.....	306
Tabla 9.5: Resultados del ensayo de percolación, BS EN 14405:2017 [29] sobre KOS t18 HC 0/25mm	307

Índice de figuras

Figura 2.1: Pilas de escoria en la planta de ADEC GLOBAL S.L.	8
Figura 2.2: Almacenaje del material KOS en laboratorio.	9
Figura 2.3: Humedad del material en bidones herméticos	9
Figura 2.4: Diferentes muestras analizadas en la tesis, nomenclatura de las mismas	10
Figura 2.5: Procedimiento de preparación de muestras para microsonda electrónica de barrido (EPMA) y microscopio electrónico de barrido (SEM).....	11
Figura 2.6: Granulometría de KOS t0	13
Figura 2.7: Ángulo de contacto de una gota de mercurio y una superficie sólida, fuente [35]	15
Figura 2.8: Relación entre la presión ejercida y tamaño de poro llenado; fuente [35]	16
Figura 2.9: Ejemplo de curva de intrusión de mercurio, fuente [35]	16
Figura 2.10: Ciclos de intrusión/extrusión sobre una muestra de SiC-cerámica, fuente [36]	17
Figura 2.11: Curvas de intrusión/extrusión sobre una muestra (controlled pore glass (CPG)), asumiendo diferente ángulo de contacto para la extrusión, fuente [36].....	17
Figura 2.12: Atrapamiento de mercurio en la extrusión, fuente [35].....	18
Figura 2.13: Partículas M4-M7 analizadas por MIP	20
Figura 2.14: resultados de MIP de las submuestras en forma de polvo M1 y M2, TMP < 63 μm	22
Figura 2.15: resultados de MIP de la submuestra KOS t0 0/4 en forma granular sin finos < 63 μm , M3.....	24
Figura 2.16: resultados de MIP de las partículas M4-M7, KOS t0 4/11,2mm	26
Figura 2.17: Imágenes de microscopía óptica de partículas de KOS t0 ((a) dos partículas de la fracción 4/11,2mm, (b) partícula de KOS t0 11,2/25)	26
Figura 2.18: Curva carga-deformación obtenida en el ensayo de machacabilidad (5) sobre KOS t0 con granulometría de planta y distribución de tamaño de partícula según Füller (según norma de expansión EN 1744-1 (1))	29
Figura 2.19: Distribución de tamaño de partícula antes y después del ensayo de machacabilidad (150KN) de una muestra de KOS t0 preparada según granulometría Füller.	29
Figura 2.20: Proctor modificado [41] para KOS.	30
Figura 2.21: Segregación de material en el ensayo de proctor modificado. Cantidad de agua: izquierda: 4,71%; derecha: 5,57%.....	30
Figura 3.1: Clasificación de escoria según procedencia, fuente [43].....	33

Figura 3.2: Rango posicional de los diferentes tipos de escoria en el sistema ternario CaO+MgO - Al ₂ O ₃ +FeO - SiO ₂ , (LM:= escoria de afino metalúrgico, SSS:=acero inoxidable, CSS=: Acero al carbono), fuente [52]	38
Figura 3.3: Varios TGA-s sobre muestra KOS t0, variando flujo de gas inerte (50, 60, 100ml/min), masa de ensayo (10,25-44,425mg) y gas (Ni, He).....	45
Figura 3.4: Termograma de KOS t0 con 200 ml/min	46
Figura 3.5: Comparación de los difractogramas de KOS t0 a 25°C (inicial) y 600 °C....	46
Figura 3.6: Comparación de los difractogramas de KOS t0 a 600°C y a 25°C (final, después de dejar enfriar).....	47
Figura 3.7: Análisis termogravimétrico de un material tipo hidrotalcita de relación Mg/Al=3, Fuente [63]	48
Figura 3.8: Contenido de cal libre (%peso) según ensayo de la norma UNE-EN 1744-1 [17]	53
Figura 3.9: Termogramas (Curvas: TG% y DSC) de KOS t0, la fracción todo uno 0/25mm y fr 0/4, 4/11,2 y 11,2/25	54
Figura 3.10: Termogramas (Curvas: TG% y DSC) de KOS t0 AE, la fracción todo uno 0/25mm y fr 0/4, 4/11,2 y 11,2/25	55
Figura 3.11: Termogramas de KOS t0 0/25 y KOS t0 0/25 AE.....	56
Figura 3.12: Termogramas de KOS t0 0/4 y KOS t0 0/4 AE	56
Figura 3.13: Termogramas de KOS t0 4/11,2 y KOS t0 4/11,2 AE.....	56
Figura 3.14: Termogramas de KOS t0 11,2/25 y KOS t0 11,2/25 AE.....	57
Figura 3.15: Termogramas (Curvas: TG% y DSC) de KOS t18, la fracción todo uno 0/25mm y fr 0/4, 4/11,2 y 11,2/25	57
Figura 3.16: Termogramas (Curvas: TG% y DSC) de KOS t18 AE, la fracción todo uno 0/25mm y fr 0/4, 4/11,2 y 11,2/25	58
Figura 3.17: Termogramas de KOS t18 0/25 y KOS t18 0/25 AE.....	58
Figura 3.18: Termogramas de KOS t18 0/4 y KOS t18 0/4 AE	58
Figura 3.19: Termogramas de KOS t18 4/11,2 y KOS t18 4/11,2 AE.....	59
Figura 3.20: Termogramas de KOS t18 11,2/25 y KOS t18 11,2/25 AE.....	59
Figura 3.21: Comparación de contenido de cal libre según ensayo UNE-EN 1744-1 [17] y cantidad de portlandita detectada en termogravimetría.	60
Figura 3.22: Contenido de Ca(OH) ₂ y CaCO ₃ obtenidos en termogravimetría de las diferentes fracciones de KOS t0 antes y después del ensayo de expansión, expresado en forma de CaO en % en peso.	61
Figura 3.23: Contenido de Mg(OH) ₂ y MgCO ₃ obtenidos en termogravimetría de las diferentes fracciones de KOS t0 antes y después del ensayo de expansión, expresado en forma de MgO en % en peso.	61
Figura 3.24: Valores de pH y Conductividad (mS/cm) de los 8 ciclos	62
Figura 3.25: Liberaciones acumuladas de Ca, Si, Al, Mg y Mn en los 8 ciclos	63
Figura 3.26: Esquema de las diferentes partes del espectro de difracción de la muestra KOS t0	66

Figura 3.27: Espectro de difracción de la muestra KOS t0 e interpretación de la misma.	67
Figura 3.28: Picos principales para el CaO y el MgO, y sus respectivos solapamientos con otras fases	69
Figura 3.29: Espectros de difracción de las muestras KOS t0 0/25, KOS t0 0/4, KOS t0 4/11,2 y KOS t0 11,2/25	70
Figura 3.30: Comparación del espectro de difracción de la muestra KOS t0 0/25 mm y 0/4 mm, junto con los principales cambios observados.....	71
Figura 3.31: Espectro de difracción de la muestra KOS t18, junto a KOS t0 y detalle de los posibles cambios observados	73
Figura 3.32: Espectro de difracción de la muestra KOS envejecida 18 meses, KOS t18, y sus respectivas fracciones.....	74
Figura 3.33: Espectro de difracción de la muestra KOS t0 0/25 AE, después del ensayo de expansión a vapor, junto con la muestra KOS t0 0/25mm.	75
Figura 3.34: Imagen general de superficie pulida de partícula de KOS t0 5,6/8mm	77
Figura 3.35: Imagen SEM-EDS de las diferentes fases de KOS t0 5,6/8mm sobre superficie pulida.....	78
Figura 3.36: Imagen SEM-EDS de las diferentes fases de KOS t0 5,6/8mm sobre superficie pulida.....	79
Figura 3.37: Imagen SEM-EDS de la inclusión de magnesio en partícula KOS t0 16/22mm	79
Figura 3.38: Imagen SEM-EDS de las diferentes fases en el interior de inclusión de magnesio en partícula KOS t0 16/22mm.....	80
Figura 3.39: Imagen SEM-EDS de la difusión de magnesio en hierro de la partícula KOS t0 16/22mm.....	81
Figura 3.40: Imagen general de superficie pulida de partícula de KOS t18 5,6/8mm.....	82
Figura 3.41: Imagen SEM-EDS de las diferentes fases de KOS t18 5,6/8mm sobre superficie pulida.....	83
Figura 3.42: Imagen SEM-EDS de las diferentes fases de KOS t18 5,6/8mm sobre superficie pulida.....	84
Figura 3.43: Imagen SEM-EDS de las diferentes fases de KOS t18 5,6/8mm sobre superficie pulida.....	85
Figura 3.44: Imagen SEM-EDS de superficie no pulida, KOS t0 4/11,2mm almacenada en recipiente de plástico 2 años.....	86
Figura 3.45: Imágenes SEM-EDS de superficie no pulida, KOS t0 4/11,2mm almacenada en recipiente de plástico 2 años.....	87
Figura 3.46: Imagen SEM-EDS de punto de oxidación (rojizo) superficial de partícula KOS t0 de la fracción 4/11,2mm almacenada en recipiente de plástico 2 años	88
Figura 3.47: Imágenes SEM-EDS de superficie oxidada de partícula KOS t0 de la fracción 4/11,2mm almacenada en recipiente de plástico 2 años	89
Figura 3.48: Imágenes SEM-EDS del borde de punto de oxidación (rojizo) superficial de partícula KOS t0 de la fracción 4/11,2mm almacenada en recipiente de plástico 2 años .	90

Figura 3.49: Imágenes SEM-EDS de patina superficial de partícula KOS t0 de la fracción 4/11,2mm almacenada en recipiente de plástico 2 años	91
Figura 3.50: Imágenes SEM-EDS de patina superficial de partícula KOS t0 de la fracción 4/11,2mm almacenada en recipiente de plástico 2 años	92
Figura 3.51: Crecimientos hexagonales, Aluminatos de Calcio, en la superficie de KOS t0.	93
Figura 3.52: Imágenes SEM-EDS de puntos de concentración blanco polvoriento en partícula KOS t0 4/11,2mm extraída de una muestra ensayada a expansión a vapor según norma UNE-EN 1744-1 [17].....	94
Figura 3.53: Imágenes SEM-EDS de puntos de concentración blanco polvoriento en partícula KOS t0 4/11,2mm extraída de una muestra ensayada a expansión a vapor según norma UNE-EN 1744-1 [17].....	95
Figura 3.54: Imagen SEM-EDS de KOS t18 11,2/25 AE; Partícula de fracción KOS t18 11,2/25mm envejecida en el equipo de expansión acelerada a vapor. Superficie pulida....	96
Figura 3.55: Imágenes SEM-EDS de KOS t18 11,2/25 AE sobre superficie pulida; Inclusión de magnesio hidratado, sílice y cal.....	97
Figura 3.56: Imagen SEM-EDS de KOS t18 11,2/25 AE; Partícula con inclusión de magnesio, de fracción KOS t18 11,2/25mm envejecida y rota en el equipo de expansión acelerada a vapor.....	98
Figura 3.57: Imágenes SEM-EDS del borde y exterior de la inclusión de magnesio de KOS t18 11,2/25 AE.....	99
Figura 3.58: Imagen SEM-EDS de KOS t0 4/11,2; Muestra con superficie pulida analizada después de 10 ciclos en autoclave (2bar, 135°C y 4h).....	100
Figura 3.59: Imágenes SEM-EDS sobre partícula con superficie pulida analizada después de 10 ciclos en autoclave (2bar, 135°C y 4h)	101
Figura 3.60: Imágenes SEM-EDS sobre partícula con superficie pulida analizada después de 10 ciclos en autoclave (2bar, 135°C y 4h)	102
Figura 3.61: Imágenes SEM-EDS sobre partícula con superficie pulida analizada después de 10 ciclos en autoclave (2bar, 135°C y 4h)	103
Figura 3.62: Clasificación morfológica de las fases minerales en EPMA, visualmente diferentes.	105
Figura 3.63: Imágenes de EPMA con las fases determinadas: W Wustita, Cr Cromitas, M Magnetita, E Espinelas, G Gehlenita, S Silicatos bicálcicos, FC Ferrita de Calcio, Fe hierro metálico, C carbonatos de calcio.	113
Figura 4.1: Variaciones de polimórficas de silicatos bicalcicos en función de temperatura, fuente [83].....	128
Figura 4.2: Equipo de expansión acelerada mediante vapor	132
Figura 4.3: Curva fuller para ensayo de expansión acelerada.	132
Figura 4.4: Equipo de expansión para el ensayo de expansión sumergido en agua a 70°, ASTM D4792 [69].....	133
Figura 4.5: Molde de compactación de PVC y tapa inferior con orificios.....	134

Figura 4.6: Equipo de compactación.....	134
Figura 4.7: Probetas fabricadas en moldes, con esferas de vidrio y superficie plana	135
Figura 4.8: Equipo de medición de deformación de probetas.	135
Figura 4.9: Características del depósito de hormigón	136
Figura 4.10: Esquema de montaje y procedimiento de medición de los cilindros.....	136
Figura 4.11: Cilindro de hormigón en vacío, compactando material KOS, la tapa (sobrecargar) de hormigón y la muesca con los puntos adyacentes de medición de la deformación.	137
Figura 4.12: Esquema del equipo de medición de la fuerza expansiva	137
Figura 4.13: Equipo de fuerza de expansión.....	138
Figura 4.14: Equipo de fuerza de expansión sumergido en agua caliente.....	138
Figura 4.15: Equipo de fuerza de expansión con camisa calefactora metálica, sistema de goteo para la entrada de agua, célula de carga y LVDT sobre el pistón.....	139
Figura 4.16: Distribución de tamaño de partícula de la arena fina, KOS t0 (escoria de HAE) y la mezcla de áridos.	141
Figura 4.17: Curva granulométrica Bolomey junto a las curvas granulométricas de los áridos de hormigones, HA y HB.....	142
Figura 4.18: Probetas de hormigón con escoria KOS T0.....	142
Figura 4.19: Ensayo de cono de Abrahán sobre hormigón HA y HB respectivamente.....	143
Figura 4.20: Instrumento de medición de la deformación longitudinal de las probetas prismáticas de hormigón.....	143
Figura 4.21: Resultados del ensayo de expansión a vapor, promedios con desviación estándar de dos réplicas de 5 muestras de KOS t0 0/25mm, KOS t18 0/25mm y KOS Cilindro (muestra de KOS colocado en los cilindros de hormigón)	145
Figura 4.22: Resultados del ensayo de expansión a vapor, promedio con desviación estándar de dos réplicas de KOS t0 11,2/25mm y dos muestras de KOS t18 11,2/25mm.....	146
Figura 4.23: Resultados del ensayo de expansión a vapor, promedio con desviación estándar de dos réplicas de KOS t0 4/11,2mm y dos muestras de KOS t18 4/11,2mm.....	146
Figura 4.24: Resultados del ensayo de expansión a vapor, promedio con desviación estándar de dos réplicas de KOS t0 0/4mm y KOS t18 0/4mm	147
Figura 4.25: Resultados del ensayo de expansión a vapor versus contenido de cal libre según norma UNE-EN 1744-1:2010+A12013 [17].....	148
Figura 4.26: Resultados de ensayo de expansión sumergido en agua caliente, ASTM D 4792 [69], de dos réplicas de KOS t0 0/25mm y KOS t18 0/25mm junto a sus promedios....	150
Figura 4.27: Resultados de ensayo de expansión sumergido en agua caliente, ASTM D 4792 [69], de dos réplicas de KOS t0 0/4mm y KOS t18 0/4mm junto a sus promedios.....	151
Figura 4.28: Nucleaciones en las probetas ensayadas a expansión a vapor según norma UNE-EN 1744-1:2010+A12013 [17]	151
Figura 4.29: Eflorescencias en el ensayo de expansión sumergido en agua a 70°C, ASTM D4792 [69].....	151

Figura 4.30: Expansión/retracción medida en 3 probetas fabricadas de KOS t0 y KOS t18 respectivamente, las probetas se han guardado en condiciones climáticas controladas (95%HR, 20°C).....	154
Figura 4.31: Cilindros de hormigón en masa (diámetro 1m), rellenos de KOS Cilindro fracturados a los 419 días desde su implantación	155
Figura 4.32: Expansión volumétrica de los cilindros de hormigón rellenos con KOS, uno con humedad óptima de Proctor modificado [41], otro con exceso de agua. Cil. Vacío es el cilindro de hormigón de mismas dimensiones sin relleno alguno.....	155
Figura 4.33: Temperatura máxima y mínima, humedad relativa y precipitación acumulada registradas en la estación meteorológica automática de Vallirana, fuente [100].....	156
Figura 4.34: Calibración equipo para medir la fuerza de expansión. Experiencia con molde vacío, registros de temperatura, carga y deformación en función de tiempo de ensayo...	157
Figura 4.35: Calibración equipo expansión de Fuerza. Experiencia con molde cargado con esferas de vidrio de 4mm de diámetro, registros de temperatura, carga y deformación en función de tiempo de ensayo.....	158
Figura 4.36: Calibración equipo expansión de fuerza. Experiencia con árido natural granítico, registros de temperatura, carga y deformación en función de tiempo de ensayo.	159
Figura 4.37: Calibración equipo expansión de Fuerza. Primera experiencia con árido siderúrgico, KOS t0 2/25mm, registros de temperatura (°C) y Fuerza (Kg).....	160
Figura 4.38: Calibración equipo expansión de Fuerza. Primera experiencia con árido siderúrgico, KOS t0 2/25mm, registros de desplazamiento vertical del pistón (tapa del molde) y Fuerza (Kg).	161
Figura 4.39: Fuerza (kg) y desplazamiento vertical (µm) (izq.); Temperaturas (°C) (dcha.) de KOST0 0/25mm I.....	163
Figura 4.40: Fuerza (kg) y desplazamiento vertical (µm) (izq.); Temperaturas (°C) (dcha.) de KOST0 0/25 II.....	163
Figura 4.41: Fuerza (kg) y desplazamiento vertical (µm) (izq.); Temperaturas (°C) (dcha.) de KOST18 0/25 I.....	164
Figura 4.42: Fuerza (kg) y desplazamiento vertical (µm) (izq.); Temperaturas (°C) (dcha.) de KOST18 0/25 II	164
Figura 4.43: Fuerza por unidad de volumen, N/cm ³ , de KOS t0 0/25mm I y II.....	165
Figura 4.44: Fuerza por unidad de volumen, N/cm ³ , de KOS t18 0/25mm I y II.....	166
Figura 4.45: Alteraciones en superficie de partícula observadas en los ciclos de autoclave	166
Figura 4.46: Ejemplo de colocación de partículas en autoclave, sumergidas en agua y a vapor.....	167
Figura 4.47: Resistencia a compresión (MPa) de hormigón con KOS t0 y A/C=0,40 y 0,55 según norma UNE-EN 12390-3 [96].....	171
Figura 4.48: Módulo elástico de Hormigón con KOS t0 y A/C=0,40 y 0,55 según norma UNE-EN 12390-13 [97].....	172

Figura 4.49: Promedio de las deformación longitudinal registrada en las probetas de hormigón con KOS t0 0/25, HA con A/C=0,40; HB con A/C=0,55.....	172
Figura 4.50: Expansión de probetas de hormigón con KOS t0, A/C=0,40 y 0,55 durante 7 ciclos de autoclave (135°C, 2,5bar durante 4h cada ciclo).....	173
Figura 4.51: Evolución de las probetas de hormigón HA, con KOS t0 A/C=0,40, durante 7 ciclos en autoclave (135°C, 2,5 bar durante 4h cada ciclo).....	174
Figura 4.52: Evolución de las probetas de hormigón HB, con KOS t0 A/C=0,55, durante 7 ciclos en autoclave (135°C, 2,5bar durante 4h cada ciclo).....	175
Figura 5.1: Proceso de lixiviación; Fuente: Surface and Aqueous Geochemistry Group, Stanford, USA.	182
Figura 5.2: Liberación de diferentes grupos de constituyentes en función de pH. Fuente [106].	185
Figura 5.3: Valores pH de algunos materiales de construcción. Diferencia entre los valores de composición total, potencialmente lixiviable y realmente lixiviado. Fuente [106].	186
Figura 5.4: Factores físicos y químicos que influyen en la lixiviación en material monolítico. Adaptada del simposio de van Zomeren y otros [107]	189
Figura 5.5: Factores físicos y químicos que influyen en la lixiviación de material granular. Adaptada del simposio de van der Sloot y otros [108]	189
Figura 5.6: Equipo utilizado para carbonatar por vía húmeda en forma de lodo. Fuente [111].	192
Figura 5.7: Efecto de incorporar el ultrasonido sobre la superficie carbonatada, fuente [113]	193
Figura 5.8: Esquema del sistema de carbonatación de flujo continuo utilizado en el trabajo de Berryman y otros [114]. Mezcla de CO ₂ y H ₂ O se bombea a una presión de 250bar a través del reactor (colocado en un horno a 120-200°C), que contiene el material a carbonatar. Fuente [114]	194
Figura 5.9: Esquema de los procesos de carbonatación a alta temperatura en analizador TGA in situ; fuente [115].	195
Figura 5.10: Esquema del sistema de carbonatación de Ko y otros, fuente [80].....	196
Figura 5.11: Diagrama del sistema para la carbonatación en un reactor rotatorio de alta gravedad (RPB): 1, cilindro de CO ₂ ; 2, rotámetro; 3, rotor; 4, banco rotatorio de alta gravedad; 5, máquina de agitación y calentamiento; 6, tanque de almacenamiento de lodos; 7, bomba; 8, medidor de flujo; 9, medidor de pH; 10, termómetro. Fuente [118].....	197
Figura 5.12: Diagrama esquemático del proceso de captura de CO ₂ ex situ usando un reactor rotatorio de alta gravedad (RPB): (1) tanque de lodos; (2) bomba de diafragma; (3) medidor de flujo de líquido; (4) entrada de lodo; (5) salida de lodo; (6) tanque de lodos; (7) sistema de pretratamiento de gas de la estufa caliente; (8) rotámetro; (9) reactor rotatorio de alta gravedad; (10) entrada de gas; (11) salida de gas; (12) removedor de humedad; (13) CO ₂ conc. analizador. Fuente [81].....	198
Figura 5.13: Cámara hermética con saturación de CO ₂ , temperatura alrededor de 40°C, y humedad relativa HR 75%.....	214

Figura 5.14: Columnas de percolación: Las dos de la izquierda de KOS t18 HC: 1kg de material, altura de 10 cm, velocidad lineal 3cm/día con lixiviante agua destilada con CO ₂ , 185mg CO ₂ /l.....	216
Figura 5.15: Resultados de pH de los lixiviados de conformidad, UNE-EN 12457-2 [28]	220
Figura 5.16: Resultados de conductividad, mS/cm de los lixiviados de conformidad, UNE-EN 12457-2 [28].....	220
Figura 5.17: Liberación de Pb, Mo, Cu, Cr y Zn expresado en mg/kg.....	222
Figura 5.18: Liberación de F ⁻ , Mn, Ba y Mg expresado en mg/kg.....	223
Figura 5.19: Liberación de Cl ⁻ y SO ₄ ⁻² expresado en mg/kg.....	224
Figura 5.20: Liberación de Fe, Al, Si y Ca expresado en mg/kg.....	224
Figura 5.21: Relación (Ca+Mg)/(Si+Al) entre contenidos en los lixiviados correspondientes.....	225
Figura 5.22: Capacidad neutralizadora de entorno (básico y ácido) de KOS t0, KOS t18 y CKOS t18 < 2mm.....	227
Figura 5.23: Liberaciones de As, Ni, Pb y Sb en el ensayo de dependencia pH y UNE-EN 12457-2 de la muestra KOS t0 y el contenido total de cada elemento en KOS t0.	228
Figura 5.24: Liberaciones de elementos mayoritarios Al, Ca, Fe, Mg, Mn y Si en el ensayo de dependencia pH y UNE-EN 12457-4 de las muestras KOS t0, KOS t18 y CKOS t18<2mm, contenido total de cada elemento en KOS t0.....	229
Figura 5.25: Liberaciones de Ba, Cl ⁻ , Cr, Cu, F ⁻ , Mo, SO ₄ ⁻² y Zn en el ensayo de dependencia pH y UNE-EN 12457-4 de las muestras KOS t0, KOS t18 y CKOS t18<2mm junto con el contenido total de cada elemento en KOS t0.....	232
Figura 5.26: valores de pH de los lixiviados de cada fracción en ensayo de percolación.	234
Figura 5.27: Conductividad eléctrica, mS/cm, de los lixiviados de cada fracción en ensayo de percolación.....	234
Figura 5.28: Liberaciones acumuladas en el ensayo de percolación, en los lixiviados de la intemperie y de conformidad, mg/kg, de Ba, F ⁻ , Pb y Zn de las diferentes muestras: KOS t0, KOS t18, CKOS t18, KOS t18 HC y KOS intemperie.....	236
Figura 5.29: Liberaciones acumuladas en el ensayo de percolación, en los lixiviados de la intemperie y los resultados de conformidad de los elementos mayoritarios Al, Ca, Mg, Mn y Si de las diferentes muestras: KOS t0, KOS t18, CKOS t18, KOS t18 HC y KOS intemperie.....	237
Figura 5.30: Liberaciones acumuladas en el ensayo de percolación, en los lixiviados de la intemperie y en conformidad, de los elementos Cl ⁻ , SO ₄ ⁻² , Cr, Cu y Mo de las diferentes muestras: KOS t0, KOS t18, CKOS t18, KOS t18 HC y KOS intemperie.....	239
Figura 6.1: Ciclo de Vida de producto/servicio; Fuente: Life Cycle Initiative [147].....	249
Figura 6.2: Etapas de un ACV y sus aplicaciones.....	250
Figura 6.3: Etapas del proceso productivo.....	252
Figura 6.4: Categorías de impacto UNEP/SETAC. (Fuente: Global Guidance Principles for Life Cycle Assessment Databases. A basis for Greener Processes and Products [149]). .	253

Figura 6.5: Ubicación del tramo experimental realizado con árido siderúrgico y árido calizo.	256
Figura 6.6: Esquema de sección de la renovación de la vía M1 en la estación de trenes de L'Hospitalet de Llobregat	256
Figura 6.7: Espectro de difracción rayos X del árido siderúrgico	258
Figura 6.8: Espectro de difracción rayos X del árido calcáreo FCA 0/16.....	259
Figura 6.9: Proctor modificado de MASA	260
Figura 6.10: Curvas de penetración del ensayo CBR para MASA	261
Figura 6.11: Curvas granulométricas de los materiales utilizados y los límites del huso granulométrico exigido al subbalasto [145].	262
Figura 6.12: Curva expansión de árido siderúrgico y la mezcla MASA	264
Figura 6.13: Esquema del proceso de valorización de escoria de HAE en ADEC GLOBAL S.L.	267
Figura 6.14: Límites del sistema analizado mediante ACV	268
Figura 6.15: Comparación de la producción de una tonelada de árido siderúrgico(sin tener en cuenta el ahorro de vertido y considerando el ahorro) y una tonelada de material calizo.	272
Figura 6.16: Resultados en cada categoría por procesos del impacto ambiental ocasionado por la entrega de material MASA a pie de obra para la ejecución 1m ³ de subbalasto....	273
Figura 6.17: Resultados en cada categoría por procesos del impacto ambiental ocasionado por la entrega de material MASA a pie de obra para la ejecución 1m ³ de subbalasto, considerando el ahorro de vertido de material inerte	274
Figura 6.18: Comparación del impacto ambiental que tiene la entrega de material (MASA y Calizo convencional)	275
Figura 6.19: Comparación del impacto ambiental que tiene la entrega de material (MASA considerando ahorro de vertido inerte y Calizo convencional)	276
Figura 6.20: Comparación del impacto ambiental que tiene la entrega de material MASA, Caliza desde una distancia de 50% mayor que la distancia a la planta valorizadora.....	277
Figura 6.21: Comparación del impacto ambiental que tiene la entrega de material MASA (considerando ahorro de vertido inerte), y Caliza desde una distancia de 50% mayor que la distancia a la planta valorizadora.....	277
Figura 6.22: Comparación del impacto ambiental que tiene la entrega de material MASA y Caliza, reduciendo el espesor de capa de MASA a 15cm (25% menos que en el caso de Caliza)	278
Figura 6.23: Comparación del impacto ambiental que tiene la entrega de material MASA (considerando ahorro de vertido de material inerte) y Caliza, reduciendo el espesor de capa de MASA a 15cm (25% menos que en el caso de Caliza)	278

Capítulo 1

Introducción

El año 1983, en medio de una crisis económica mundial, la Comisión Mundial sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo (WCED), bajo la dirección de Gro Harlem Brundtland, se reúne para realizar un estudio a escala mundial sobre el desarrollo económico, medio ambiente y población. Alertados por la desigualdad social, la limitación de los recursos naturales, los niveles de contaminación ambiental y el modelo de crecimiento económico llevado hasta la fecha, se da por primera vez la definición de desarrollo sostenible: “*un desarrollo que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades*”, recogido en el informe “Our Common Future” [1], también conocido como “Informe Brundtland”.

En septiembre de 2015, en la Cumbre del Desarrollo Sostenible de la ONU, se ha aprobado la Agenda 2030 [2]. Este acuerdo contiene 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), de aplicación universal a partir de 2016. Mediante estos retos, se insta a todos los países a que tomen medidas que promuevan prosperidad económica y equidad social protegiendo el planeta.

La Unión Europea, UE, en la línea marcada por Agenda 2030, está apostando por una economía más circular. El objetivo de la economía circular es que “*el valor de los productos, los materiales y los recursos se mantenga en la economía durante el mayor tiempo posible, y que se reduzca al mínimo la generación de residuos*” [3]. Así, para alcanzar una economía más sostenible, es imprescindible ejecutar una serie de acciones sobre las diferentes etapas del ciclo de vida de un producto o servicio. Por ejemplo, en la fase de producción se están tomando medidas para garantizar la obtención de materias primas de forma sostenible a nivel mundial. La implementación de esta política se refleja en la redacción de los documentos BREF (Best available techniques REFerence) para los diferentes sectores industriales, los cuales son una recopilación de las mejores técnicas disponibles en relación a la utilización de recursos, y la generación y gestión de residuos.

En la fase de consumo se están generando normas que promuevan la reparación y reutilización de los productos. Al finalizar un determinado ciclo de vida, se promueve que el material vuelva al mercado como materia prima secundaria y, para que esto se pueda hacer de una forma segura, se suscita la elaboración de las normas de calidad aplicables a las materias primas secundarias.

Además de las acciones de economía circular señaladas, la UE ha marcado una serie de áreas de prioridad sobre las que actuar. El sector de la construcción es una de ellas, por la importancia del comportamiento medioambiental de los edificios y de las infraestructuras, por el volumen de residuos que genera en los procesos de construcción, mantenimiento y demolición y también por el impacto económico y social que representa en la sociedad actual. La industria de la construcción, en el año 2017, ha generado 5,4% del valor añadido

bruto (VAB) de la UE, y el 6,3% de la población ocupada ha trabajado en este sector [4]. Estos datos demuestran su importancia y determinan que hay que tenerla en cuenta en toda transición económica.

Por otro lado el sector de la construcción y, por consiguiente, la demolición es una de las mayores fuentes de generación de residuos de la UE, y aun siendo reciclables en gran parte, los índices de recuperación difieren mucho entre los países miembros de la UE [3]. En el año 2016 los estados de la UE han generado 2533 millones de toneladas de residuo, de los cuales 36,4% provienen del sector de la construcción [5].

Otra actividad económica a tener en cuenta en la economía circular es la industria de la producción del acero. En el año 2016, según las estadísticas publicadas por la asociación europea de acero, EUROFER [6], la producción directa de hierro y acero ha supuesto el 0,15% del VAB de la UE, y ha ocupado el 0,14% de los empleados. Estos ratios ascienden a 1% y 1,1% respectivamente teniendo en cuenta el impacto ocasionado por la actividad indirecta e inducida por el sector. Un dato clave es que el 34% del acero producido en Europa, ha sido consumido por el sector de la construcción en el año 2017 [7].

En las últimas décadas, la industria del acero, se ha re-direccionado hacia una economía más circular, y desde 1960 hasta la actualidad ha reducido en un 50% el consumo de energía y de las emisiones de CO₂ por tonelada de acero producido [8]. En esta línea, busca sinergias en otros sectores para dar salida a la escoria como material secundario. Para ello, EUROFER impulsa que se implemente el criterio de subproducto recogido en la directiva de residuos, Directiva 2008/98/CE [9], para incentivar el uso del subproducto/material cogenerado o generado.

1.1 Aplicación de la escoria siderúrgica en la construcción

Se denomina escoria siderúrgica al material secundario generado en los hornos de la cadena de producción metalúrgica, donde las características de cada escoria dependen del proceso específico de la que se obtiene. La Escoria de Horno de Arco Eléctrico (EHAE), como el nombre indica, se produce en hornos de arco eléctrico de fusión.

La producción de acero, en la actualidad se hace básicamente en hornos básicos (BOF) o en hornos de arco eléctrico (HAE). La diferencia entre ambas tecnologías radica en la materia prima utilizada: en los hornos básicos el acero se produce a partir de arrabio (extraído de los hornos altos manipulando mineral de hierro) y acero reciclado. En cambio, en la vía de HAE la principal materia prima es el acero reciclado. Según la asociación mundial de acero, The World Steel Association (worldsteel), el 75% de la producción del acero se lleva a cabo en los hornos básicos [10]. La producción de acero representa el 25% de las emisiones industriales de CO₂ [11]. Para abastecer la demanda del acero y simultáneamente reducir su huella de carbono y el uso de recursos naturales, se estima que la producción de acero en hornos de arco eléctrico prevalezca sobre otras tecnologías competitivas [12, 11]. En el año 2017, en Europa, el 40,8% del acero se ha producido en

HAE [7], en cambio en España este porcentaje asciende a 65,8% en el año 2016 según la Unión de Empresas Siderúrgicas UNESID [13].

En Europa, las escorias empezaron a ser utilizadas en el sector de la construcción, principalmente en carreteras, entre los años setenta y ochenta [14, 15]. Durante los años iniciales de utilización, se llevaron a cabo estudios de caracterización del material que se disponía, que era mayoritariamente escorias de horno básico. Así, la institución Belgian Road Research Center, entre los años 1980-1983, llevó a cabo un proyecto de caracterización de escorias LD [14]. En Gran Bretaña el estudio de escorias LD se hizo entre los años 1987-1990 [16]. De los estudios realizados en Alemania durante ese periodo surgió el ensayo acelerado de expansión a vapor, que fue incorporado en el año 1998 en la norma actualmente vigente, UNE-EN 1744:2010 [17]. Dentro del territorio Español, la primera referencia del uso de EHAE es en el año 1998, en la carretera GI-3610 de Zizurkil a Andoain, por Aduna, donde se realizó un refuerzo del firme existente utilizando 100% EHAE [18].

Las experiencias negativas del uso de las escorias en la construcción civil han generado desconfianza en su utilización en la construcción. En el año 1995 en Canadá se produjeron 1,2Mt de escoria procedentes de hornos BOF [19], de las cuales una cantidad considerable se utilizó en construcción de carreteras, que presentaron un rápido deterioro. Según Mikhail y otros, [19], debido a la inestabilidad volumétrica de las escorias de BOF, en muchas regiones de Canadá se restringió su uso. En EEUU en el año 2000 se utilizaron 1,7Mt de escorias de acería, y 13Mt fueron descartadas, [20]. En Suecia, sólo el 25% de las escorias fueron vendidas como producto el año 2002, [21]. El mismo trabajo menciona, que las escorias pueden presentar problemas técnicos, principalmente de inestabilidad volumétrica y ambientales por lixiviación de elementos contaminantes y que existe una carencia de guías de ensayos para su evaluación que dificulta su valorización y su correcta utilización.

Hay algunos casos identificados de contaminación del entorno debido a la lixiviación de los metales pesados que contienen la escoria. Los estudios realizados por Gómez-Nubla y otros [22, 23] sobre dos pistas forestales en Guipúzcoa rellenos con escoria negra y blanca de HAE, hace 35 y 19 años, concluyen que algunas áreas de ambas pistas forestales podrían considerarse contaminadas por cromo de acuerdo con los valores estándar de la regulación vasca actual.

Según las estadísticas publicadas por la asociación Europea de Escorias, Euroslag [24], el año 2016 en Europa (sin contabilizar Italia) se han computado 18,4 Mt de escoria de acería, de las cuales el 32,2% proviene de HAE. Según la misma fuente, el 46% se ha utilizado en construcción de carreteras, y 14,1% ha sido depositado.

Durante más de 40 años, a pesar de la utilización generalizada de ciertos tipos de escoria en la construcción (de horno alto, de horno básico a oxígeno, escoria negra de HAE), ha sido argumento constante de discusión si la escoria es un residuo o un subproducto. Todavía hoy, la situación relativa a la clasificación de escoria no es uniforme dentro de los estados miembros europeos.

Antes de la directiva marco sobre residuos, Directiva 2008/98/CE [9], no había ninguna definición de subproducto en la legislación europea. La publicación de la directiva ha permitido tener una definición clara de los criterios que caracterizan un subproducto, así como determinar los criterios por los que un material deja de ser considerado residuo y se convierte en producto útil.

Con esta ley, los países miembro de la Unión Europea han solicitado que la escoria de acería tenga consideración de sub-producto [25]. En el Reino Unido, en abril de 2015 se ha aprobado un reglamento donde se especifican todos los procedimientos a seguir para que la escoria de acería sea tratado como un producto y deje de ser considerado residuo [26].

El actual aumento de la conciencia en las consideraciones ambientales y, más recientemente, los conceptos de desarrollo sostenible han conducido a un aumento en la utilización de residuos sólidos industriales, entre ellos las escorias de HAE. Esto quiere decir que asiduamente se busca la forma de valorizar las mismas. No obstante, para dar una salida integral a estos residuos, hace falta profundizar en los fenómenos de expansión [15, 27] y lixiviación además de realizar los análisis de ciclo de vida de las diferentes aplicaciones con las mismas.

1.2 Objetivo Principal

La escoria de horno de arco eléctrico (EHAE) por sus cualidades puede ser utilizada en ingeniería civil reemplazando árido natural. Sin embargo, por sus características intrínsecas sufre un cambio con el tiempo, proceso al que se le puede denominar envejecimiento o maduración, el cual puede generar cambios volumétricos y la liberación de contaminantes. Por tal motivo, para poder utilizar la escoria de una forma segura y durable en construcción, por un lado, se debe garantizar su estabilidad volumétrica, y por otro lado que no genere impactos adversos globales para el medio ambiente o la salud humana.

Teniendo en cuenta lo anterior, el objetivo principal de esta tesis es estudiar el fenómeno de expansión y el impacto ambiental (lixiviación y análisis de ciclo de vida) de la escoria de acería (EHAE), considerando el efecto que tiene el envejecimiento natural de ésta (apilada a la intemperie) en ambos procesos, contribuyendo en el conocimiento para el adecuado uso del material en la obra civil.

1.3 Objetivos Específicos

En base a lo expuesto, los objetivos específicos de este trabajo de investigación son los siguientes:

- Determinar las características químicas, físicas, mineralógicas y mecánicas de la escoria de HAE e identificar y valorar los cambios de las propiedades con la maduración natural del material.
- Caracterizar la microestructura de la escoria de HAE.
- Identificar los cambios microestructurales de la escoria de HAE debido al envejecimiento natural y al envejecimiento acelerado.
- Determinar la expansión volumétrica utilizando diferentes métodos de ensayo.

- Valorar los cambios en cuanto a la expansión volumétrica debido al envejecimiento natural de la escoria.
- Estudiar y establecer la correlación entre los parámetros microestructurales y la expansión volumétrica de la escoria HAE.
- Diseñar un prototipo para determinar la fuerza de expansión.
- Determinar la fuerza de expansión generada por la escoria HAE confinada.
- Determinar la variación de la fuerza de expansión con la maduración de la escoria.
- Determinar el contenido total de contaminantes de la escoria HAE.
- Clasificar, en términos de vertido, la escoria HAE, utilizando el ensayo de conformidad UNE EN 12457-1/4 [28].
- Determinar el mecanismo de liberación de los contaminantes de la escoria HAE mediante ensayos de percolación según la norma UNE EN 14405:2017 [29] y de dependencia de pH Method 1313 [30].
- Conocer la capacidad de neutralización de entornos ácido/básico de la escoria de HAE.
- Estudiar el efecto que tiene la maduración o el envejecimiento y la carbonatación de la escoria en la emisión de contaminantes mediante ensayos de lixiviación de conformidad, percolación y dependencia de pH.
- Realizar el Análisis de Ciclo de Vida (ACV) de la producción de una (1) tonelada de árido siderúrgico en la planta valorizadora Adec Global S.L. a partir de la escoria de HAE producida en CELSA Barcelona.
- Realizar el ACV de la construcción de un metro cúbico de sub-balasto utilizando árido siderúrgico, en el tramo experimental de vía ferroviaria ejecutada en l'Hospitalet de Llobregat por COMSA y árido suministrado por Adec Global S.L.

1.4 Estructura de documento

Este documento está dividido en siete capítulos. El **primer Capítulo** plantea la introducción general del estudio, la motivación y los objetivos del mismo.

Los cinco (5) capítulos que siguen (del 2 hasta el 6) son presentados como estudios completos referentes a un tema específico, por lo tanto, están compuestos por los correspondientes apartados de introducción, estado del conocimiento, objetivos específicos del capítulo, materiales, metodología, análisis de resultados y conclusiones del capítulo.

En el **Capítulo 2** describen los materiales estudiados, así como la nomenclatura utilizada a lo largo de la tesis. Igualmente, recoge los ensayos de caracterización básica realizados sobre el material de estudio.

En el **Capítulo 3**, se hace una caracterización microestructural del material, haciendo hincapié en las causas de la expansión de las escorias de HAE. Además, se evalúa el efecto que tiene la maduración del material en las causas de la expansión.

El **Capítulo 4** se centra en el fenómeno de expansión. Por un lado, se cuantifica la deformación volumétrica de la escoria de HAE en diferentes condiciones de contorno, esto es, se realizan diferentes ensayos de expansión normalizados. También se cuantifica la deformación en condiciones climáticas controladas en cámara húmeda y, simulando una capa base o sub-base de carretera en condiciones de confinamiento. Por otro lado, se muestra el diseño de una célula isocora, la cual se ha desarrollado en esta tesis para la cuantificación de la fuerza de expansión/presión de hinchamiento generada por un determinado volumen de escoria de HAE.

El **Capítulo 5** está dedicado al estudio de la lixiviación de la escoria de HAE. En el mismo se recogen los resultados de todos los ensayos de lixiviación realizados sobre el material de estudio, a diferentes estados de maduración. También se evalúa el efecto que tiene la carbonatación del material en la emisión de contaminantes.

El **Capítulo 6** recoge el Análisis de Ciclo de Vida (ACV) del proceso de valorización de la escoria de HAE en la comarca de Barcelona, así como el ACV de la ejecución de un metro cúbico de sub-balasto de vía ferroviaria utilizando árido siderúrgico, en el tramo experimental ejecutado en L'Hospitalet de Llobregat.

Finalmente, en el **Capítulo 7** se recogen las conclusiones generales de esta tesis doctoral y las futuras líneas de investigación.

Capítulo 2

Materiales

2.1 Introducción

En este capítulo se especifica el material analizado a lo largo de esta tesis, así como la nomenclatura empleada. Se describe la peculiaridad del material, cómo se ha conservado a lo largo del periodo de estudio, cómo se obtienen las diferentes muestras para los diferentes ensayos realizados, y se detalla el proceso específico de preparación de las muestras para microscopia electrónica de barrido (SEM) y microsonda electrónica de barrido (EPMA).

Por otro lado, en este capítulo se muestran los resultados de una serie de ensayos de caracterización que se consideran básicos. En este grupo de ensayos se tienen: Composición química, granulometría, densidad y porosidad, porosimetría por intrusión de mercurio, machacabilidad y Proctor. La caracterización mencionada anteriormente no se ha repetido en las diferentes etapas de la campaña experimental, pero son resultados necesarios para entender otra serie de pruebas que se recogen en los siguientes capítulos.

2.2 Materiales

El material analizado en esta tesis ha sido una escoria que procede de la producción de acero de baja aleación en horno de arco eléctrico, EHAE. El material ha sido aportado por la empresa valorizadora de escorias siderúrgicas, ADEC GLOBAL S.L.

La elección del material se ha realizado teniendo como premisa que debe ser una escoria que, en el momento de su generación (tiempo cero de maduración) tenga una expansión volumétrica superior a 3,5% en volumen, medida según ensayo estandarizado en la norma UNE-EN 1744-1 [17]. Para ello, se han realizado diferentes tomas de muestras provenientes de la empresa CELSA suministradas por Adec Global S.L. Se han rechazado varios lotes, ya que la expansión en volumen es inferior a 3,5%. De las diferentes muestras analizadas, se ha podido obtener una muestra que cumple la premisa de expansión volumétrica, ver Tabla 2.1, por lo que apartamos tres toneladas de este lote. De esta escoria se trae muestra del material en bidones herméticos al laboratorio. La recogida de material se ha realizado de forma que garantice que cada bidón sea una muestra representativa del lote elegido.

Tabla 2.1: Expansión de la muestra objetivo según ensayo acelerado de vapor UNE-EN 1744:2010 [17].

Fecha producción	Exp. Vol. (% Vol.)
20/08/2014 Horno 1	5,74

La escoria producida en los hornos de CELSA, después de ser separada del acero líquido se extrae a un foso. Se deja en ese foso unos 40 minutos y cuando está a unos 800°C mediante una pala cargadora se va extrayendo del foso y amontonando bajo chorros de agua. A posteriori se traslada a un almacén de envejecido donde se rocía con mayor cantidad de agua y se enfría hasta 200°C. Desde este almacén se pasa a una criba inicial donde se obtiene material 0/25mm desmagnetizado, y la fracción superior a 25mm pasa a un segundo proceso de trituración, desmagnetización y criba para obtener fracciones más finas.

Uno de los aspectos a evaluar en esta tesis es la influencia que tiene la maduración/envejecido del material en los fenómenos de expansión y lixiviación. En ese sentido, se entiende como maduración/envejecido convencional del material dejar el material apilado a la intemperie en las instalaciones de Adec Global S.L, sin remover y sin añadir agua, una vez que ha sido procesado. Esto es, la escoria que llega desde Celsa en estado sólido a la planta, es triturado, desmagnetizado y tamizado según tamaño nominal de la fracción, y se apila para su posterior uso. A lo largo de este documento, se ha considerado que el envejecido del material viene dado únicamente por la hidratación y posterior carbonatación del material, sin tener en cuenta otros aspectos como el grado de oxidación, termodinámica, etc., es decir, a lo largo de este trabajo se considera que el grado de maduración/envejecido del material es debido únicamente a su hidratación.



Figura 2.1: Pilas de escoria en la planta de ADEC GLOBAL S.L.

El material se ha denominado KOS, y se han evaluado dos estados diferentes de maduración: el primero, en estado fresco o tiempo cero de maduración, y el segundo, ha sido después de 18 meses desde su producción. Al comienzo de cada etapa, se para el proceso de hidratación del material mediante el secado del mismo. Al inicio de cada campaña experimental se seca la cantidad de material que se prevé utilizar, unos 8 bidones (30 kg/bidón). Primero se extiende el material en el suelo homogeneizando los diferentes bidones, y mediante bombillas infrarrojas colocadas encima a unos 15cm de distancia, se deja secando todo el fin de semana, y a posteriori se somete a un secado final en estufa a 105°C al menos durante 48h. A continuación, se vuelve a juntar todo el material seco, y después de mezclarlo todo, se obtienen las muestras representativas a ensayar por técnicas de reducción de muestras, por cuarteo, siguiendo la norma UNE-EN 932-1 [13]. El material restante se vuelve a guardar en bidones de forma representativa.

Al llegar el material KOS al laboratorio, mediante secado se obtiene el material fresco, denominado KOS t0. El resto de los bidones, se almacenan en el exterior del laboratorio, con la propia humedad del material. El almacenar el material en bidones herméticos surge de la similitud de las condiciones del material apilado en el exterior con las condiciones que se tienen en el bidón. En las pilas de escoria observadas en la planta (ver Figura 2.1), se

pueden visualizar que al interior de las mismas la humedad se mantiene y no hay una pérdida de agua significativa. Se observa que en los primeros centímetros hay un proceso de secado del material. Por este hecho, se ha optado por la opción de almacenar el material en bidones herméticos al agua, porque el material mantiene la humedad inicial, sin adiciones ni evaporaciones, ver Figura 2.2. Así, a los 18 meses, por el mismo procedimiento de secado se obtiene la muestra KOS t18.



Figura 2.2: Almacenaje del material KOS en laboratorio.

La Figura 2.3 recoge la evolución de la humedad del material en los bidones, una humedad inicial de 2,30% que prácticamente se ha mantenido. La más baja 1,84% es la registrada en abril del 2015. La determinación de la humedad del material en los bidones es el promedio de tres muestras de diferentes bidones. A la hora de tomar las muestras de los bidones, es visible que ha habido evaporación y condensación en la tapa, en función de la exposición del bidón al calor. Así, el material en la parte superior, presenta mayor cantidad de puntos óxidos y pátina blanquecina que recubre la partícula, además de estar más seco. Luego, a la hora de tomar las muestras para la humedad, se intenta tomar la muestra lo más representativa del conjunto del material, por lo cual se extrae el material desde el centro del bidón.

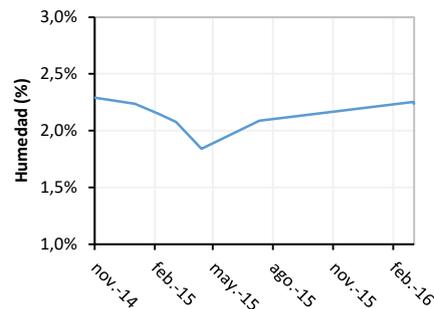


Figura 2.3: Humedad del material en bidones herméticos

La Figura 2.4 recoge las diferentes muestras de KOS utilizadas a lo largo de esta tesis. Además de estudiar el material como todo uno, esto es, con la granulometría correspondiente (KOS t0 0/25mm y KOS t18 0/25mm), se han estudiado las subfracciones 0/4mm, 4/11,2mm y 11,2/25mm. Estas fracciones se consiguen mediante tamizado por el

correspondiente tamiz de una muestra representativa. La denominación seguida para las fracciones ha sido añadir la fracción correspondiente a la denominación de maduración, esto es: KOS t0 0/4, KOS t0 4/11,2 y KOS t0 11,2/25; lo mismo para KOS t18. Las muestras denominadas KOS tX n/m AE, son muestras de KOS tX n/m ensayadas a expansión volumétrica según norma UNE-EN 1744-1:2010 [17]. Lo que significa que se realiza el ensayo de expansión acelerado mediante vapor sobre la muestra correspondiente y al finalizar se obtiene una sub-muestra de la muestra ensayada para su posterior análisis.

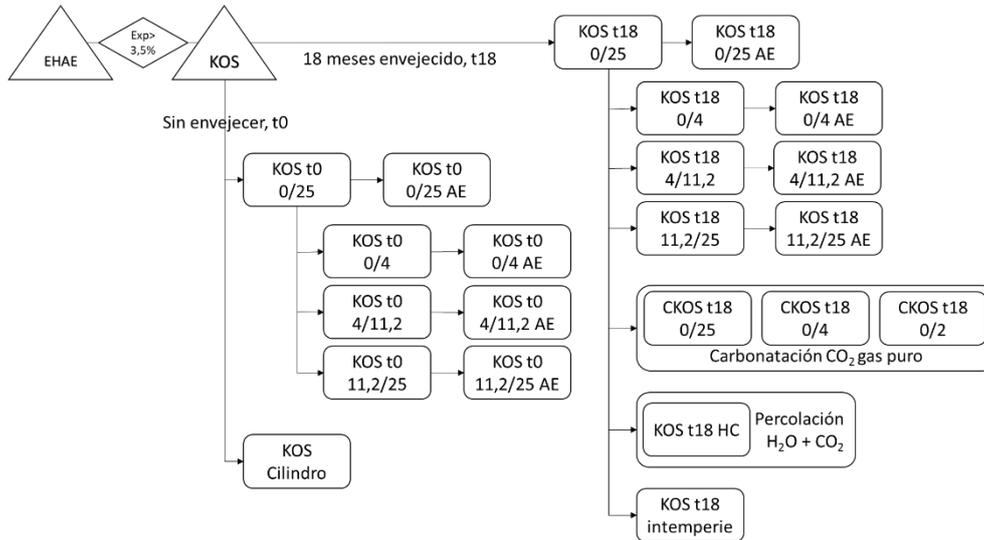


Figura 2.4: Diferentes muestras analizadas en la tesis, nomenclatura de las mismas

KOS Cilindro es una sub-muestra de KOS, que se ha utilizado para rellenar dos cilindros de 1m de diámetro y 1m de altura. Este material, en vez de traerlo al laboratorio junto al resto del material, ha sido almacenado en las instalaciones de la planta valorizadora, el cual se ha tapado con una lona hasta el momento de colocación en los cilindros de hormigón, casi un año desde su producción.

La nomenclatura CKOS t18 n/m hace referencia a submuestra de KOS t18, que una vez triturada a tamaño nominal n/m ha sido carbonatada mediante gas CO₂ puro. Se ha denominado KOS t18 HC al producto obtenido de ensayar a percolación, mediante flujo ascendente, una muestra de KOS t18 con lixiviante carbonizado, compactando la muestra en columnas de 10 cm de diámetro interior. Por otro lado, el material denominado KOS intemperie se refiere al material KOS t18 expuesto a la intemperie. Al inicio de la segunda fase de la campaña experimental se colocan 122 kg de KOS t18 en una cubeta expuesta a la intemperie por la parte superior, siendo ésta superficie de 0,60x0,90m². La carbonatación del material KOS, el producto KOS t18 HC, y las características específicas de KOS intemperie se especifican en detalle en el capítulo de lixiviación.

El material utilizado en la ejecución de la capa de subbalasto de la prueba piloto de una vía ferroviaria en L'Hospitalet, es una mezcla de árido siderúrgico (70% en peso) y árido calizo. Este material ha sido denominado MASA, y en el capítulo de Análisis de Ciclo de Vida se comprueba su idoneidad técnica como material para subbalasto. Cabe aclarar que el material estudiado en el capítulo de LCA no es el mismo estudiado en el resto de esta tesis.



Figura 2.5: Procedimiento de preparación de muestras para microsonda electrónica de barrido (EPMA) y microscopio electrónico de barrido (SEM)

Las muestras analizadas por medio de las técnicas de microsonda electrónica de barrido (EPMA) y microscopía electrónica de barrido (SEM) han sido preparadas según la secuencia de tareas descritas en la Figura 2.5. Primero se embuten las partículas individuales en resina, utilizando un equipo de vacío. Al comienzo, se deja media hora para la extracción de aire, y después utilizando la absorción del vacío se introduce la resina. Cuando las partículas están cubiertas se cierra la entrada de resina. Para que endurezca la resina, se lleva a estufa a 40°C durante al menos 24h. Una vez endurecida la resina, se procede a cortar la partícula mediante una cortadora de baja velocidad.

Una vez se tiene la cara que va a ser analizada, se procede a pulir para que no tenga defectos en superficie. Esto se hace mediante una pulidora a 100rpm, con agua y alúmina en polvo, se utiliza alúmina de diferentes finuras, comenzando de la más gruesa a más fina. Se acaba la preparación de la muestra pulida sumergiendo la muestra en un baño de ultrasonidos para la limpieza final.

2.3 Caracterización Química

La composición química del material se determina mediante fluorescencia de rayos X, FRX, en polvo. El equipo utilizado ha sido un espectrofotómetro de marca Philips PW 2400. Se prepara una muestra representativa del material, triturada y tamizada completamente por debajo de 63µm. A posteriori, se calcinan tres réplicas de cada muestra a 1000°C durante no menos de una hora, y se obtiene la pérdida por calcinación de la muestra como el promedio de las réplicas.

La pérdida por calcinación en este caso ha sido aumento de peso, el material aumenta en 2,61% su peso al ser calcinado, en promedio de todas las muestras. Esto es debido a la oxidación del hierro, que contiene el material, a partir de 400°C.

Los resultados de la composición química (expresados en óxidos en % en peso) de KOS y sus fracciones los recoge la Tabla 2.2. En promedio el 97,8% de KOS está compuesto por Fe₂O₃ (40,1%), CaO (24,4%), SiO₂ (11,6%), Al₂O₃ (9,1%), MnO (5,5%), MgO (4,1%), Cr₂O₃ (2,9%); el resto 2,2% de la composición química está formada por otros óxidos (TiO₂, P₂O₅, BaO, SO₃, etc.) que su correspondiente contenido en el total es inferior a 1%.

No se aprecian diferencias significativas en la composición química de las diferentes fracciones. Aun así, se observa que en las fracciones más gruesas el contenido de hierro es

ligeramente mayor (2,8% más que la fracción 0/0,5mm) y la cantidad calcio y magnesio es ligeramente inferior (1,9% y 0,9% menos respectivamente que en la fracción 0/0,5mm).

Tabla 2.2: Composición química por FRX en polvo expresada en óxidos y % en peso

	KOS 0/25	KOS 0/0,5	KOS 0/4	KOS 4/11,2	KOS 11,2/25	Promedio	Desv. Est.
Fe₂O₃	39,856	38,331	40,083	41,096	41,133	40,100	1,145
CaO	24,091	25,550	24,541	24,126	23,642	24,390	0,722
SiO₂	12,279	11,785	11,292	11,595	11,267	11,644	0,416
Al₂O₃	9,209	8,956	9,559	8,804	9,141	9,134	0,286
MnO	5,387	5,200	5,655	5,631	5,727	5,520	0,220
MgO	3,999	4,753	4,312	3,667	3,851	4,116	0,427
Cr₂O₃	2,874	2,485	2,950	2,984	3,193	2,897	0,259
TiO₂	0,666	0,685	0,714	0,785	0,749	0,720	0,048
P₂O₅	0,450	0,454	0,427	0,472	0,382	0,437	0,035
BaO	0,211	0,404	0,000	0,325	0,471	0,282	0,185
SO₃	0,666	0,839	0,279	0,387	0,339	0,502	0,240

Kokal y Ranade, en su trabajo sobre los fundentes utilizados en la industria metalúrgica [31], citan que las escorias pueden ser básicas, como las obtenidas en la producción de hierro y acero, o ácidas como son las escorias utilizadas en la fundición no ferrosa. Estos autores añaden que la composición de las escorias metalúrgicas se describe por valores índice que expresan la acidez, basicidad o capacidad de la escoria para realizar una función específica, y en la práctica la composición de la escoria está controlada por éstos índices, ajustando las proporciones de flujo agregado para combinar con impurezas o ganga para dar un valor de índice deseado. Los valores de índice más comunes son basicidad o basicidad total (TB), relación de V, basicidad óptica (OB) y capacidad de sulfuro (C). En cuanto a la basicidad, los autores lo describen como el ratio de componentes óxidos básicos respecto los componentes óxidos ácidos, y hacen hincapié en detallar bien los componentes óxidos que se toman como ácidos o básicos. En las escorias básicas, la cal y la sílice al ser los componentes mayoritarios, definen como índice de basicidad la relación entre el porcentaje en peso de CaO sobre SiO₂, esto es (CaO/SiO₂). Definen como basicidad total la relación (CaO + MgO)/(Al₂O₃ + SiO₂).

Con los resultados de la composición química, en la Tabla 2.3 se ha calculado el índice de basicidad total (CaO + MgO)/(Al₂O₃ + SiO₂) y el índice de basicidad simple (CaO/SiO₂). Se han considerado las definiciones de éstos índices los mismos adoptados en el trabajo de Kokal y Ranade sobre los fundentes añadidos en la industria metalúrgica [31]. En promedio de las muestras analizadas estos coeficientes son 1,37 y 2,09 respectivamente. Tal como se ha mencionado antes, las fracciones más finas al tener mayor cantidad de óxidos básicos, y contenidos similares de los ácidos, los índices de basicidad van decreciendo en fracciones más gruesas.

Tabla 2.3: Índices de basicidad de las diferentes fracciones de KOS

	KOS 0/25	KOS 0/0,5	KOS 0/4	KOS 4/11,2	KOS 11,2/25	Promedio	Desv. Est.
CaO/SiO ₂	1,96	2,17	2,17	2,08	2,10	2,09	0,08
(CaO+MgO)/(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	1,31	1,46	1,38	1,36	1,35	1,37	0,05

George C. Wang en su libro sobre la utilización de escorias en infraestructuras de construcción civil [32], junto a la descripción general de la composición química de las escorias de acería, adopta como basicidad de la escoria la primera definición otorgada por Mason en 1947, es decir, como la suma de la relación calcio sílice y de la cantidad de fosforo, ver Ecuación 1.

$$B = \frac{CaO}{SiO_2} + P_2O_5 \quad \text{Ecuación 1}$$

Además, en función del valor de ésta basicidad, clasifica las escorias de acería como sigue: Si el valor de B está entre 0,9 y 1,4 olivine slag; B = 1,4–1,6 merwinite slag; B = 1,6–2,4 dicalcium silicate slag; B > 2,4 tricalcium silicate slag. En el caso de la composición química de KOS, teniendo en cuenta que en promedio el índice de basicidad simple es 2,09, y el contenido de fosforo es 0,44%, según la clasificación de Wang, estaríamos caracterizando una escoria de silicatos tricálcicos. Sólo atendiendo a la relación entre el contenido de cal y sílice, estaríamos ante una escoria de silicatos bicálcicos.

2.4 Caracterización Física

2.4.1 Granulometría

Para este ensayo se utiliza la norma UNE-EN 993-1: *Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 1: Determinación de la granulometría de las partículas. Método del tamizado* [33].

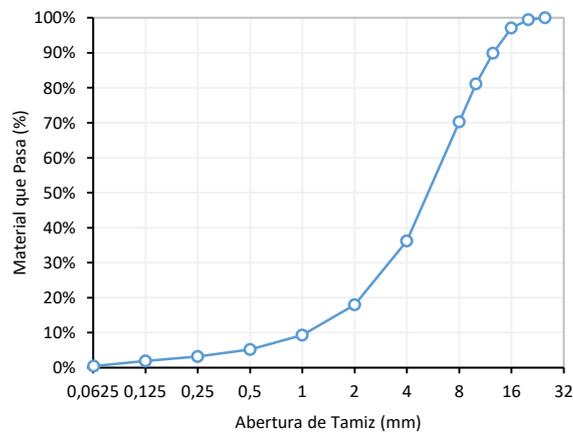


Figura 2.6: Granulometría de KOS t0

La Figura 2.6 muestra la distribución granulométrica de KOS a tiempo cero de maduración, es decir KOS t0. Se puede observar que el 89,95 % de la muestra KOS t0 pasa por el tamiz de apertura 12,5mm, 18% pasa por el tamiz 2mm y un 0,40% tiene tamaño de partícula inferior a 63µm.

Por otro lado, se han estudiado las sub-fracciones 0/4mm, 4/11,2mm y 11,2/25mm de KOS 0/25mm para ver si hay diferencias en las propiedades estudiadas. La fracción fina, 0/4mm, en todo el conjunto corresponde a un 32,58% de la muestra, la fracción 4/11,2mm es casi la mitad de todo el conjunto, 49,73% exactamente, y el resto es la fracción gruesa 11,2/25mm, con un 17,69% en peso.

2.4.2 Densidad

La determinación de la densidad se realiza según la norma UNE-EN 1097-6: *Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y físicas de los áridos. Parte 6: Determinación de la densidad de partícula y absorción de agua* [34].

La Tabla 2.4 recoge las diferentes densidades (aparente, seca o de partícula y saturada de agua con superficie seca) y absorción de agua de KOS a tiempo cero. Es conocido que la densidad de la escoria negra de acería es alta en comparación con otros áridos utilizados en construcción, como puede ser una caliza normal con una densidad de partícula de 2,55g/cm³, o un granito de 2,7g/cm³. Los resultados obtenidos están de acuerdo a la literatura técnica contrastada, KOS tiene una densidad partícula (seca) de 3,55g/cm³ en la fracción gruesa, y la fina es menos densa, 3,44g/cm³, con una absorción de agua de 1,1 y 1,9% respectivamente.

Tabla 2.4: Densidad de KOS t0

	Fracción	
	Gruesa ≥4mm	Fina <4mm
Densidad aparente (g/cm ³)	3,70	3,81
Densidad seca(g/cm ³)	3,55	3,44
Densidad saturada superficialmente seca (g/cm ³)	3,59	3,54
Absorción de agua %	1,10	1,9

2.4.3 Porosimetría por intrusión de mercurio

Se define como porosidad de un material sólido la relación entre el volumen de huecos y el volumen total del material, como se recoge en la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{V_h}{V_t} = \frac{V_h}{V_h + V_s} * 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

Siendo: Vh el espacio ocupado por poros; (Vs) el espacio ocupado por partículas sólidas; Vt el volumen total; η la porosidad expresada en %.

Se define el índice de poros, e, como la razón entre el volumen de huecos y volumen ocupado por partículas sólidas.

$$e = \frac{vh}{v_s} \quad \text{Ecuación 3}$$

Estos dos parámetros están relacionados:

$$\eta = \frac{e}{1+e} \times 100 \quad \text{Ecuación 4}$$

El volumen total de poros y la distribución de tamaño de poro son las variables que se busca con este tipo de caracterización física. La conectividad, morfología y demás parámetros de esta red de poros son también propiedades de interés.

Las técnicas más utilizadas para el cálculo de la porosidad son la porosidad por intrusión de mercurio (MIP) y otras de adsorción de gases (Nitrógeno, Helio, etc.).

La porosidad por intrusión de mercurio se basa en llenar el volumen de huecos (red de poros) con mercurio bajo una presión hidrostática aplicada. Hay que tener en cuenta que es una técnica destructiva, aplicable en aquellos materiales que no se humedecen y amalgaman en presencia de mercurio y que se obtiene el rango de tamaño de poros comprendido entre 0,003 y 360 μm . El principio de la técnica se basa en el hecho de que el mercurio se comporta como un líquido no humectante con la mayoría de los materiales, debido a que el ángulo de contacto del mercurio con el material es mayor de 90° y, en consecuencia, no penetra en los huecos y fisuras del material a menos que se aplique una determinada presión, ver Figura 2.7.

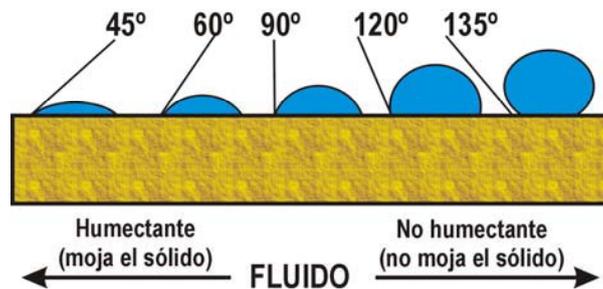


Figura 2.7: Ángulo de contacto de una gota de mercurio y una superficie sólida, fuente [35]

La técnica MIP se basa en las ecuaciones de Washburn. El origen de la ecuación de Washburn está en el equilibrio entre las fuerzas internas y externas de un sistema trifásico sólido-líquido-gas. Partiendo de este principio, y considerando los poros del material como cilindros de radio r (diámetro D), la ecuación de Washburn relaciona la presión necesaria P para que el mercurio penetre en un poro de diámetro mínimo D , ver Ecuación 5.

$$D = - \frac{4 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{P} \quad \text{Ecuación 5}$$

donde D es el diámetro de poro, γ es la tensión superficial del líquido y θ es el ángulo de rozamiento entre sólido y líquido. Cuando el fluido utilizado es mercurio, γ está entre 480-485 dinas/cm = 0,480 - 0,485N/m, y θ entre 130-140°.

Además de los parámetros principales (volumen total de poros y distribución de tamaño de poros), con el método MIP se puede obtener información de factores de tortuosidad, permeabilidad, comprensibilidad, forma de poro, efectos de la red porosa, etc.

Durante la ejecución del ensayo en el equipo se diferencian tres etapas: i) Evacuación de gases y vapores del material, ii) Intrusión de mercurio (bajas y altas presiones) y iii) Extrusión de mercurio reduciendo la presión, ver Figura 2.8.

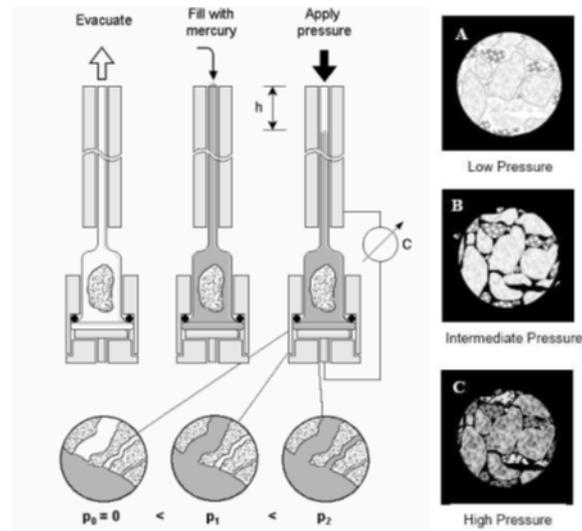


Figura 2.8: Relación entre la presión ejercida y tamaño de poro llenado; fuente [35]

Con la técnica MIP se obtienen dos curvas, de intrusión y extrusión, de volumen de mercurio acumulado en el material en función de la presión ejercida, que a través de la ecuación de Washburn, ver Ecuación 5, se pueden expresar en función del tamaño de poro. La forma usual de la curva de intrusión de volumen de mercurio en función de la presión es la mostrada en la Figura 2.9.

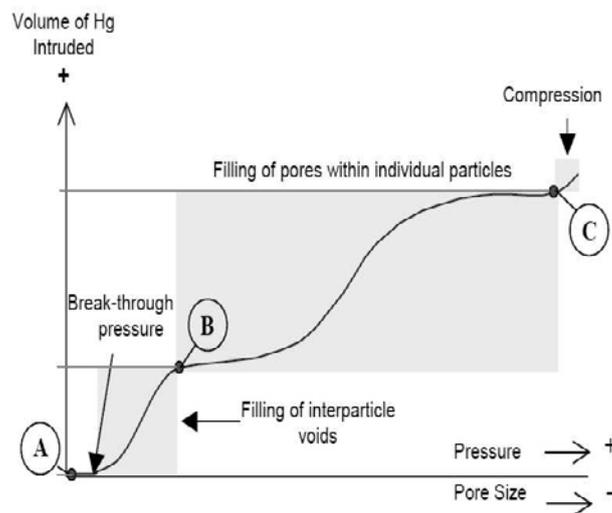


Figura 2.9: Ejemplo de curva de intrusión de mercurio, fuente [35]

Puede ocurrir que la curva de intrusión y extrusión no coincidan, ya que puede haber diferencia en el volumen de mercurio acumulado en el material a misma presión entre la fase de intrusión y extrusión, ver Figura 2.10. La histéresis entre ambas se debe a variaciones del ángulo de contacto y atrapamiento de mercurio durante la extrusión.

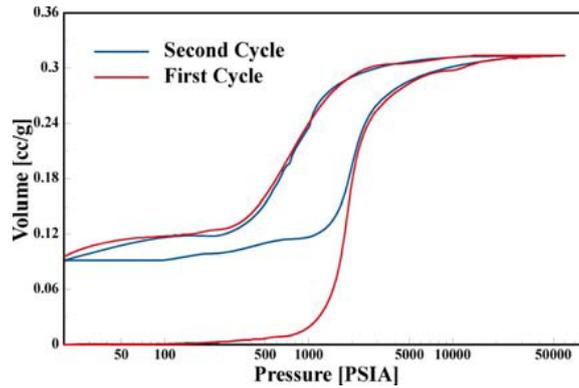


Figura 2.10: Ciclos de intrusión/extrusión sobre una muestra de SiC-cerámica, fuente [36]

La histéresis debida a la variación de ángulo de rozamiento es ocasionada porque a medida que el mercurio penetra por presión en el material el ángulo de contacto varía, luego el ángulo de contacto es diferente entre una superficie no ensayada (primera intrusión) y la de una superficie que ha estado en contacto con el mercurio previamente (extrusión), ver Figura 2.11.

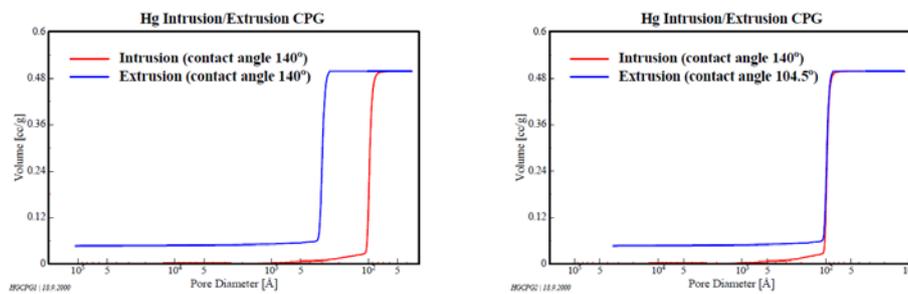


Figura 2.11: Curvas de intrusión/extrusión sobre una muestra (controlled pore glass (CPG)), asumiendo diferente ángulo de contacto para la extrusión, fuente [36]

Por otro lado, el mercurio puede quedar atrapado en los poros más grandes del material en la fase de extrusión de mercurio. Una vez que se alcanza la presión máxima de ensayo, se procede a reducir la presión y así el mercurio vuelve a salir. Luego, en la fase de extrusión en el inicio, las presiones son máximas y va reduciendo la presión, según la ecuación de Washburn primero se vaciarán los poros más pequeños o las conexiones entre poros, y según baja la presión se podrían vaciar los poros más grandes, pero si el acceso al poro es mediante una red de conexión con un diámetro inferior, podría ser que la presión no sea suficiente para que el mercurio pase por la misma, luego el mercurio queda atrapado en el poro grande, ver Figura 2.12. En los casos que se tiene histéresis debido a atrapamiento de mercurio en la red porosa, las curvas de intrusión aportan información sobre la distribución de las conexiones de la red porosa, y las curvas de extrusión dan información relativa a las formas de las cavidades.

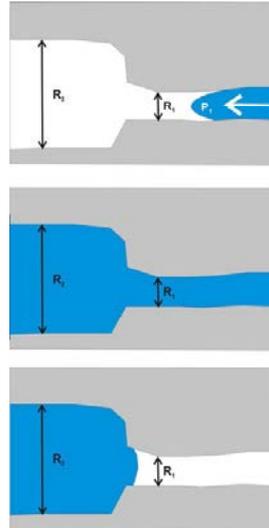


Figura 2.12: Atrapamiento de mercurio en la extrusión, fuente [35]

Con la técnica MIP, se obtienen los siguientes parámetros físicos descriptivos de la red porosa del material:

Volumen total de intrusión: Volumen total de mercurio introducido en la muestra durante el ensayo, medido en ml/g muestra.

Área total de poros: Como se ha mencionado con anterioridad, la técnica de porosimetría por intrusión de mercurio adopta el modelo de Washburn, que asume que la geometría de los poros es cilíndrica. Luego, para cada incremento de volumen introducido, bajo presión determinada o tamaño de diámetro de poro correspondiente, se puede calcular el área de los poros como sigue:

El área de los poros será:

$$A = D \times h \times \pi \quad \text{Ecuación 6}$$

El volumen de mercurio introducido será:

$$V = \frac{D^2}{4} \times h \times \pi \quad \text{Ecuación 7}$$

De donde se extrae que el área de los poros es

$$A = \frac{4V}{D} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde D es el diámetro de poro correspondiente a la presión aplicada y V es el volumen de poros deducido del volumen de Hg introducido a dicha presión.

Diámetro medio de poro (en función del volumen): Es el diámetro que corresponde al 50% del volumen total introducido.

Diámetro medio de poro (en función del área): Es el diámetro de poro que corresponde al valor medio del área total.

Valor medio de diámetro de poro (4V/A): Se calcula a partir del volumen total introducido y del área total de poros:

$$D_m = \frac{4 \text{ Volumen total poros}}{\text{Área total de poros}} \quad \text{Ecuación 9}$$

Densidad aparente (bulk density) a baja presión (0,0035MPa):

Dado que el mercurio no humedece el material, a baja presión hidrostática inicial del ensayo, el Hg no penetra en la muestra, si no la envuelve en el penetrómetro, luego conociendo el volumen de Hg introducido (a baja presión), y el volumen del penetrómetro se tiene:

$$\delta_{ap} = \frac{P}{V_p - V_{Hg}} = \frac{P}{V_c} \quad \text{Ecuación 10}$$

donde:

P: es el peso del fragmento introducido en el penetrómetro del equipo

V_p: Volumen de penetrometro

V_{Hg}: Volumen de Hg introducido a baja presión

V_c: es el volumen aparente del fragmento introducido en el penetrómetro

Densidad aparente del sólido (Apparent (skeletal) Density): La densidad aparente del sólido se calcula a la presión máxima del ensayo, con el volumen del sólido más los poros que no han sido penetrados a esta presión máxima. A la presión máxima de ejecución de ensayo, se supone que todo el volumen de poros está lleno de mercurio. Esta suposición, no siempre es cierta puesto que puede haber poros de menor diámetro, o poros sin acceso, luego la densidad aparente del sólido es siempre menor o igual que la densidad de partícula.

$$\delta_{s,ap} = \frac{P}{V_c - V_{tot}} \quad \text{Ecuación 11}$$

donde:

P: es el peso del fragmento introducido en el penetrómetro del equipo

V_c: es el volumen aparente del fragmento introducido en el penetrómetro

V_{tot}: es el volumen total de poros, volumen acumulado de mercurio introducido a presión máxima

Porosidad: Relación entre volumen total de poros y volumen total de la muestra

$$\eta = \frac{V_{tot}}{V_c} \times 100 \quad \text{Ecuación 12}$$

El equipo utilizado en la ejecución de técnica de porosimetría por intrusión de mercurio, MIP, ha sido AutoPore IV 9500 V1.07 de Micromeritics Instrument Corporation. Los parámetros utilizados en los ensayos se recogen en la Tabla 2.5

Tabla 2.5: Parámetros del equipo de MIP

Penetrometer parameters					
Penetrometer:	14-0112	(Powder 3cc)			
Pen. Constant:	11.117	μL/pF	Pen. Weight:	62.1555	g
Stem Volume:	0.4120	mL	Max. Head Pressure:	0.032267	MPa
Pen. Volume:	3.1894	mL	Assembly Weight:	102.5654	g

Hg Parameters					
Adv. Contact Angle:	130.000	degrees	Rec. Contact Angle:	130.000	degrees
Hg Surface Tension:	485.000	dynes/cm	Hg Density:	13.5335	g/mL
Low Pressure:					
Evacuation Pressure:	50	µmHg			
Evacuation Time:	5	mins			
Mercury Filling Pressure:	0.0035	MPa			
Equilibration Time:	10	secs			
High Pressure:					
Equilibration Time:	10	secs			
(From Pressure 0.0007 to 227.5270 MPa)					

Las muestras analizadas por esta técnica han sido las recogidas en la Tabla 2.6:

Tabla 2.6: Identificación de las muestras analizadas por MIP

Id.	Descripción muestra	Peso (g)
M1	Submuestra de KOS t0 0/25 mm tamizado < 63µm	0,2762
M2	Submuestra de KOS t0 11,2/25 mm molido < 63µm	0,2776
M3	Submuestra de KOS t0 0/4; mayor que 63µm y menor que 4 mm	0,8388
M4	Partícula KOS t0 4/11,2 mm	0,7533
M5	Partícula KOS t0 4/11,2 mm	0,8516
M6	Partícula KOS t0 4/11,2 mm	1,0896
M7	Partícula KOS t0 4/11,2 mm	1,0774

Las muestras M1, M2 y M3 se han analizado en forma de polvo y material granular. En cambio, las muestras M4-M7 son partículas individuales, siendo M7 y M6 más grandes y pesadas que M5 y M4, las restricciones del equipo impedían utilizar partículas más grandes. La Figura 2.13 muestra las partículas M4-M7 analizadas por intrusión de mercurio.

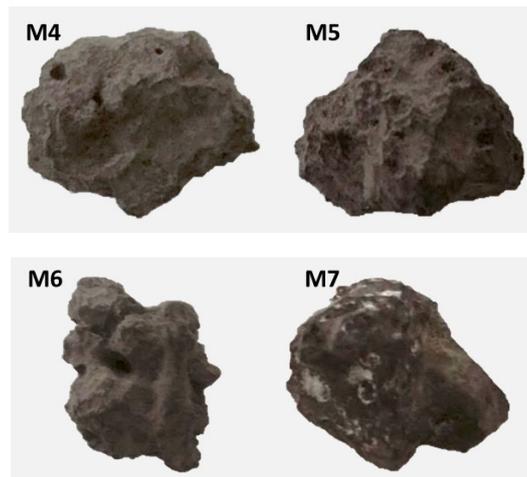


Figura 2.13: Partículas M4-M7 analizadas por MIP

Se van a analizar los resultados de MIP de las muestras agrupadas en función del tamaño de partícula, esto es, se analizarán los resultados de las muestras granulares por debajo de

63µm M1 y M2 juntas, la M3 (>63 µm y < 4mm) sola y las partículas individuales M4-M7 agrupadas.

La Tabla 2.7 recoge los promedios de los parámetros obtenidos en MIP de las muestras trituradas por debajo de 63µm. Lo primero que destaca es la alta porosidad (61,67%), pero teniendo en cuenta que las muestras se han obtenido por trituración y tamizado por debajo de 63µm de dos fracciones (KOS t0 0/25 y KOS t0 11,2/25), esta porosidad contiene los huecos entre las partículas. Por otro lado, la densidad aparente obtenida por esta técnica sobre estas dos muestras es 1,35 mg/ml en promedio, aun sabiendo que son conceptos no comparables directamente, el valor de Proctor (ver Figura 2.20) obtenido sobre la fracción todo uno KOS t0 0/25mm es de 2,53 g/cm³, muy superior a la densidad aparente obtenida en este ensayo sin aplicar energía de compactación, luego la muestra no ha sido compactada en exceso, o en la trituración no se ha obtenido una distribución de tamaño de partícula continua que impide compactar.

La Figura 2.14 muestra gráficamente el proceso de intrusión/extrusión de mercurio en estas dos muestras. La primera y segunda, son la misma gráfica expresada en eje de abscisas diferentes, en una la presión y la otra en función del tamaño de poro alcanzado con esa presión. En ambas podemos observar como la curva tiene forma de S, y el punto de inflexión es el punto hasta donde el mercurio ha rellenado los huecos entre partículas (ver Figura 2.9). Considerando que en la curva M1 y M2, el punto de inflexión es 0,1ml/g y 0,12ml/g respectivamente, se reduce la porosidad total a 46,69% en promedio de ambas muestras, aun así muy alta.

Por otro lado, en estas mismas gráficas, a misma presión ejercida se observa una diferencia entre las curvas de intrusión y extrusión, y además es remanente, esto es, parte del mercurio introducido no sale. En el inicio de este apartado ya se ha comentado los motivos principales de la histéresis: variaciones del ángulo de contacto y presencia de poros con forma de botella. Además, otra de las teorías que explica la histéresis, es la rugosidad de la superficie de contacto, ya que ha sido observado que después de la retracción el mercurio queda distribuido como una película en las paredes de los poros más grandes. Esta última explicación queda implícitamente demostrada por la variación de ángulo de rozamiento, puesto que la heterogeneidad geométrica y química hacen variar este ángulo. En nuestras muestras hay un atrapamiento de mercurio entre intrusión y extrusión, ya que son diferentes los puntos iniciales y finales, y si la diferencia fuera sólo debido a la forma de los poros (cuello de botella) la diferencia sería la cantidad de poros en forma de botella. Quizás se debería haber repetido el ensayo, esto es hacer una doble carga, “método de segunda intrusión” y ver si queda el segundo ciclo cerrado, esto sería indicativo que no hay atrapamiento, luego las formas de los poros son cilíndricas más o menos (en el segundo ciclo, tal como se asume en la teoría).

Tabla 2.7: Valores promedio de los parámetros de MIP para las submuestras en forma de polvo, M1 y M2

	Promedio		Desv. Est.
Volumen total de intrusión	0,460	ml/g	0,058
Área total de poros	4,024	m ² /g	3,200
Diámetro medio de poro (volumen)	3,425	µm	1,027
Diámetro medio de poro (área)	0,026	µm	0,015

Valor medio de diámetro de poro (4V/A)	0,635	μm	0,447
Densidad aparente (bulk density) a 0.0035Mpa	1,351	g/ml	0,166
Densidad aparente del sólido (Apparent (skeletal) Density)	3,524	g/ml	0,415
Porosidad Total	61,674	%	0,199

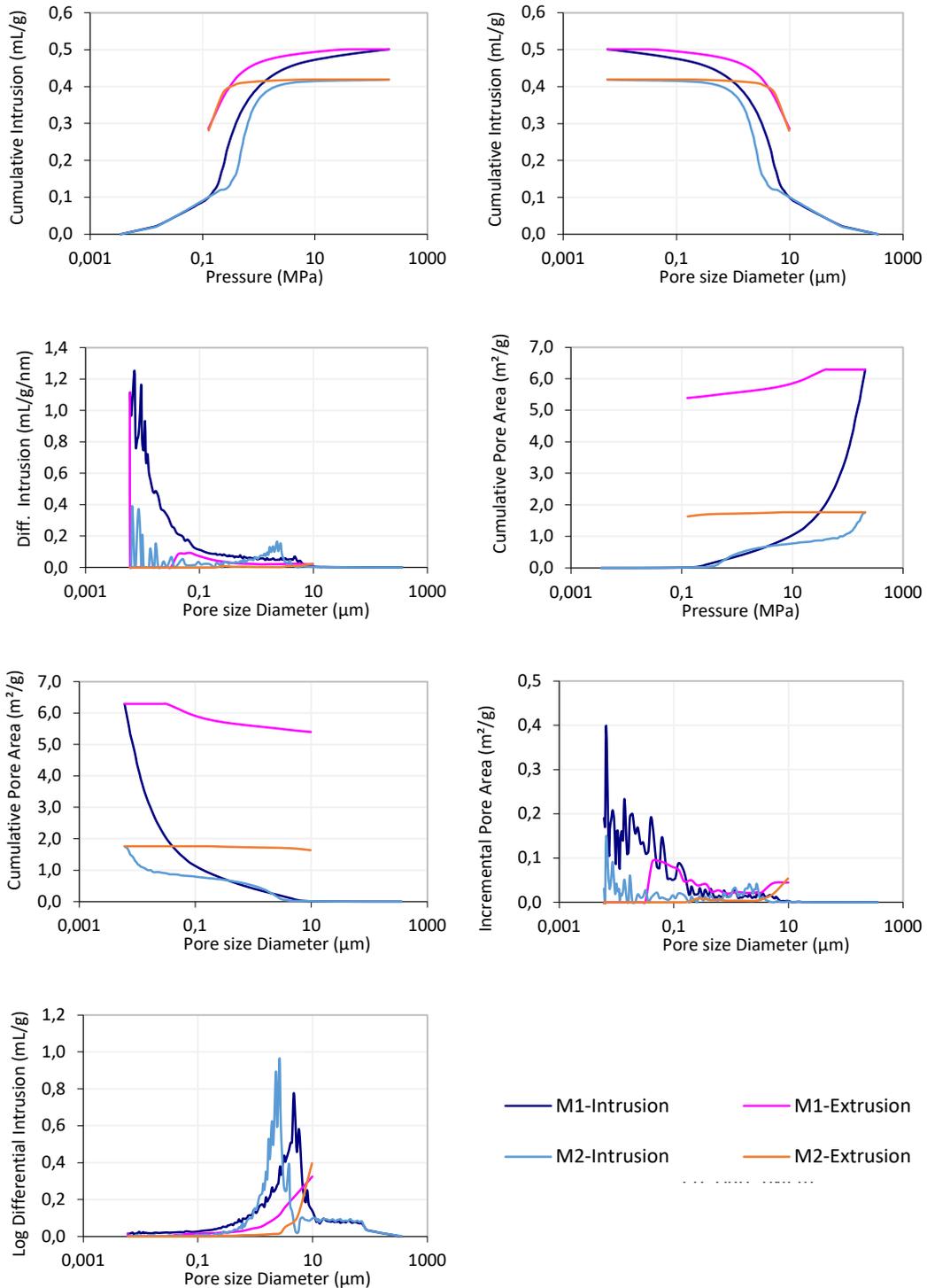


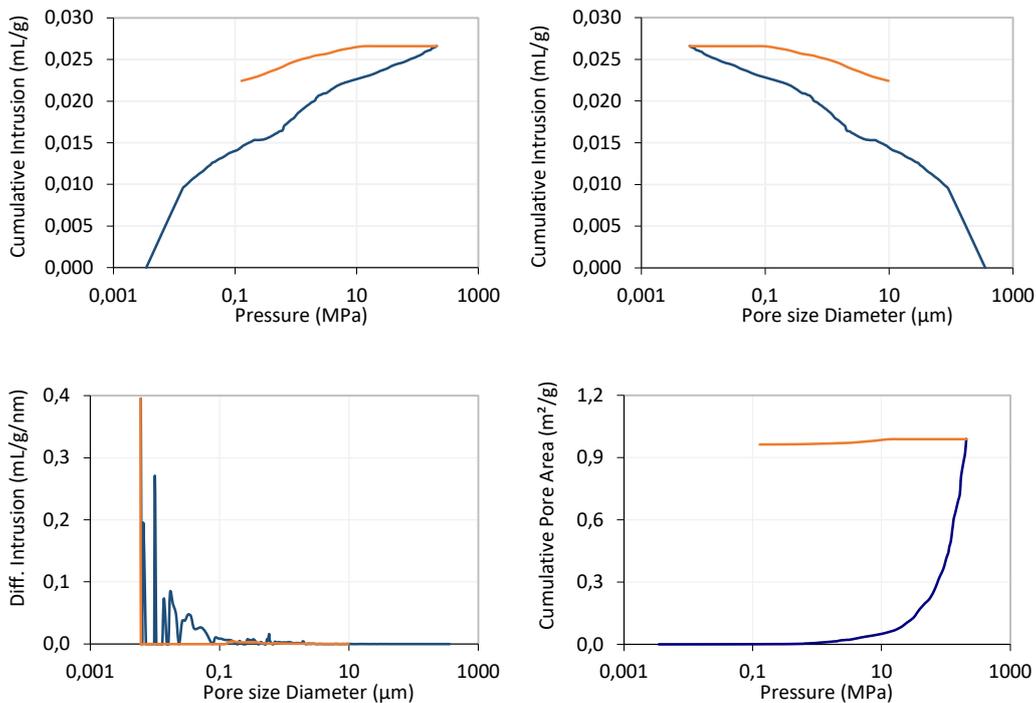
Figura 2.14: resultados de MIP de las submuestras en forma de polvo M1 y M2, TMP < 63 μm

La Tabla 2.8 recoge los resultados MIP de la muestra 0,063/4mm de KOS t0. Se debe recordar que esta muestra se ha obtenido por tamizado, sin trituración. La densidad de sólido 3,63 g/cm³ es superior a la densidad obtenida por el método del picnómetro, 3,44 g/cm³, que es lógico, ya que se supone que mediante esta técnica el volumen de huecos alcanzado es superior al alcanzado mediante agua a presión atmosférica, lo que hace reducir el volumen sólido. De todos modos, como la muestra es granular, hay que tener en cuenta la porosidad entre partículas.

Tabla 2.8: Valores de los parámetros de MIP para la muestra en forma granular M3, KOS t0 0/4mm sin finos >63µm

Volumen total de intrusión	0,027	ml/g
Área total de poros	0,990	m ² /g
Diámetro medio de poro (volumen)	19,223	µm
Diámetro medio de poro (área)	0,011	µm
Valor medio de diámetro de poro (4V/A)	0,108	µm
Densidad aparente (bulk density) a 0.0035Mpa	3,307	g/ml
Densidad aparente del sólido (Apparent (skeletal) Density)	3,626	g/ml
Porosidad	8,798	%

La Figura 2.15 muestra las gráficas obtenidas en MIP para la muestra KOS t0 mayor que 63 µm y menor que 4mm. El punto de inflexión que presenta la intrusión de mercurio una vez introducidos 0,015ml/g, puede ser indicativo de que a partir de la correspondiente presión comienza a introducir el mercurio en los poros de las partículas individuales. Luego, la porosidad interna del material, restando esta cantidad de mercurio introducido entre los huecos entre partículas a la total, la porosidad interna del material se calcula en 3,84%.



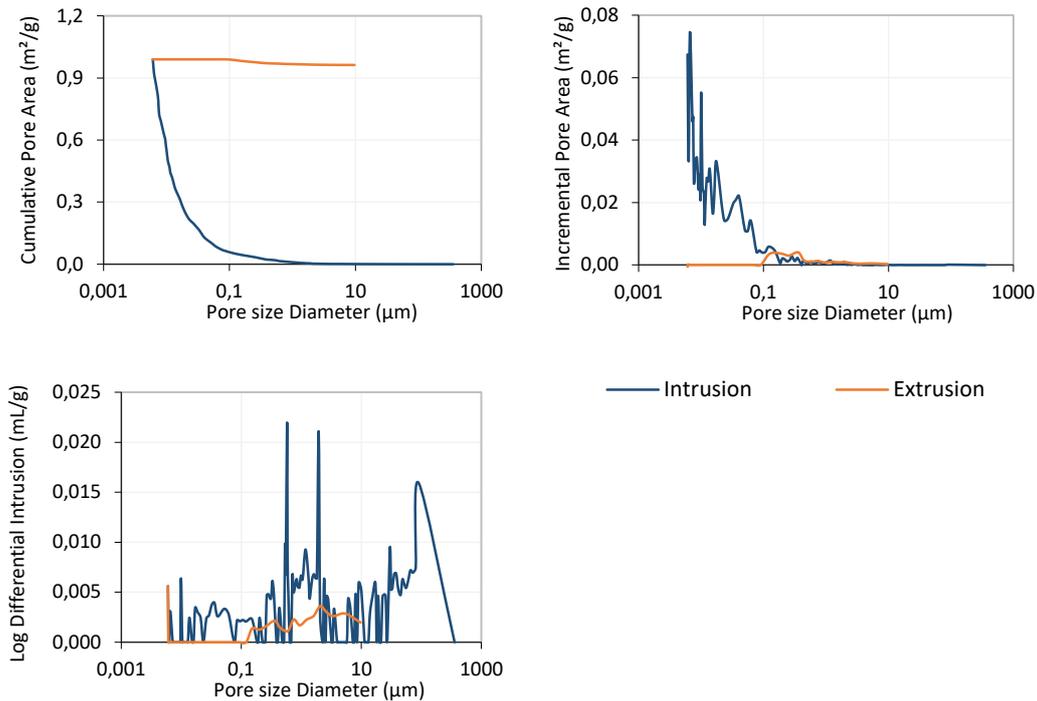


Figura 2.15: resultados de MIP de la submuestra KOS t0 0/4 en forma granular sin finos < 63µm, M3

La Tabla 2.9 recoge los promedios (de las muestras individuales) de los parámetros MIP obtenidos. Por un lado, se observa que las densidades están de acuerdo a los obtenidos según el método de la norma UNE-EN 1097-6: *Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y físicas de los áridos*, ver Tabla 2.4. Por otro lado, las desviaciones estándar obtenidas en los resultados de Área total de poros, Diámetro poro (volumen o área), y Valor medio de poro, son muy altas. La heterogeneidad de la escoria queda patente una vez más, las 4 partículas se tomaron de forma aleatoria de la fracción 4/11,2mm, ya que por las especificaciones del equipo no podían ser superiores a 12mm. La porosidad promedio es de 6,58%, y en este caso corresponde a la porosidad interna. Esta porosidad de las partículas individuales, y la porosidad obtenida en la muestra granular 63µm/4mm, que era de 8,8% la total, y 3,84% restando la porosidad entre partículas, dejan en evidencia que el material KOS es poroso, comparado con un árido natural de construcción que es considerado poroso por encima de 1%. En el trabajo de Santamaria y otros [37], caracterizan la porosidad de una escoria de HAE en estado fresco y madurado. Las porosidades de tres partículas en estado fresco varían desde 1,76% hasta 7,78%, sobre tres partículas envejecidas se obtienen porosidades desde 0,49%-2,69%.

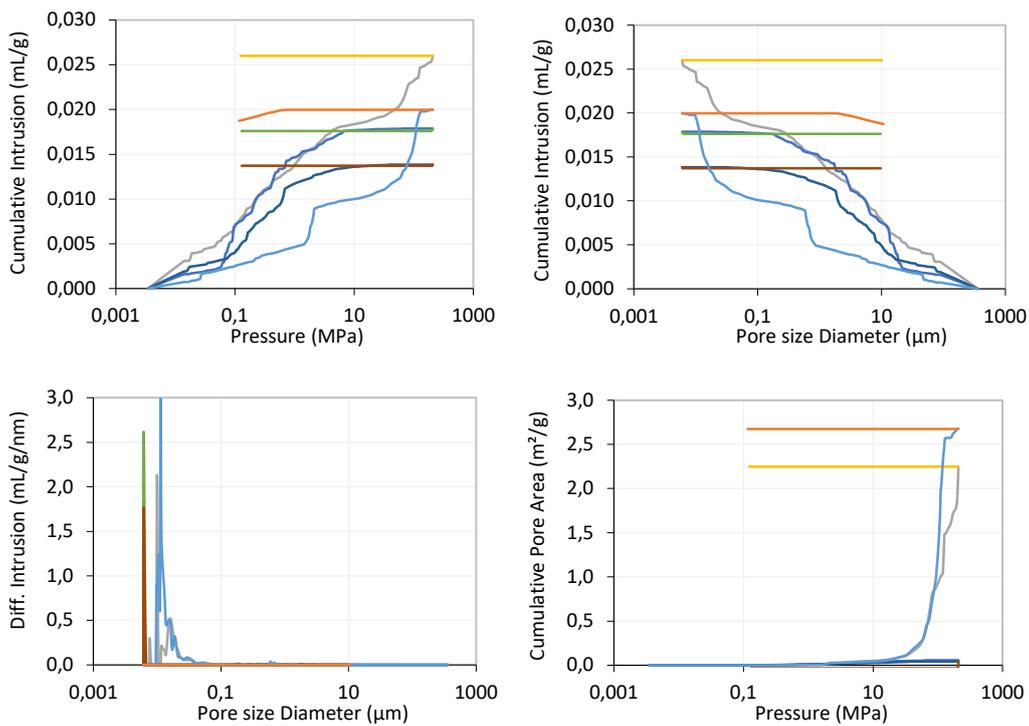
Tabla 2.9: Valores promedio de los parámetros de MIP para las partículas M4-M7, KOS t0 4/11,2mm

	Promedio		Desv. Est.
Volumen total de intrusión	0,019	ml/g	0,005
Área total de poros	1,256	m²/g	1,402
Diámetro medio de poro (volumen)	3,565	µm	3,103
Diámetro medio de poro (área)	0,131	µm	0,139

Valor medio de diámetro de poro (4V/A)	0,644	μm	0,700
Densidad aparente (bulk density) a 0.0035Mpa	3,409	g/ml	0,102
Densidad aparente del sólido (Apparent (skeletal) Density)	3,648	g/ml	0,051
Porosidad Total	6,583	%	1,531

Observando las gráficas, ver Figura 2.16, practicamente todo el mercurio introducido queda atrapado, salvo en la muestra M7 (pierde un poco, puede ser un poro superficial), las razones de este fenómeno pueden ser las mencionadas con anterioridad, esto es que la forma de los poros de la escoria no sea cilíndrica, la rugosidad de la superficie, variación de ángulo de rozamiento, etc. Por otro lado, teniendo en cuenta que M4 y M5 eran partículas de tamaño inferior a las otras dos, la M4 es la más porosa, seguida de M7, M5 y M6.

Fijándonos en las curvas de porosidad acumulada versus tamaño de poro de estas cuatro partículas, se puede decir que se trata de una porosidad interconectada, con poros de diferente tamaño. En las muestras más porosas, M4 y M7, el tamaño promedio de poro es menor a las muestras M5 y M6, menos porosas, pero estas muestras presentan porosidad con mayor dispersión en tamaño de poro.



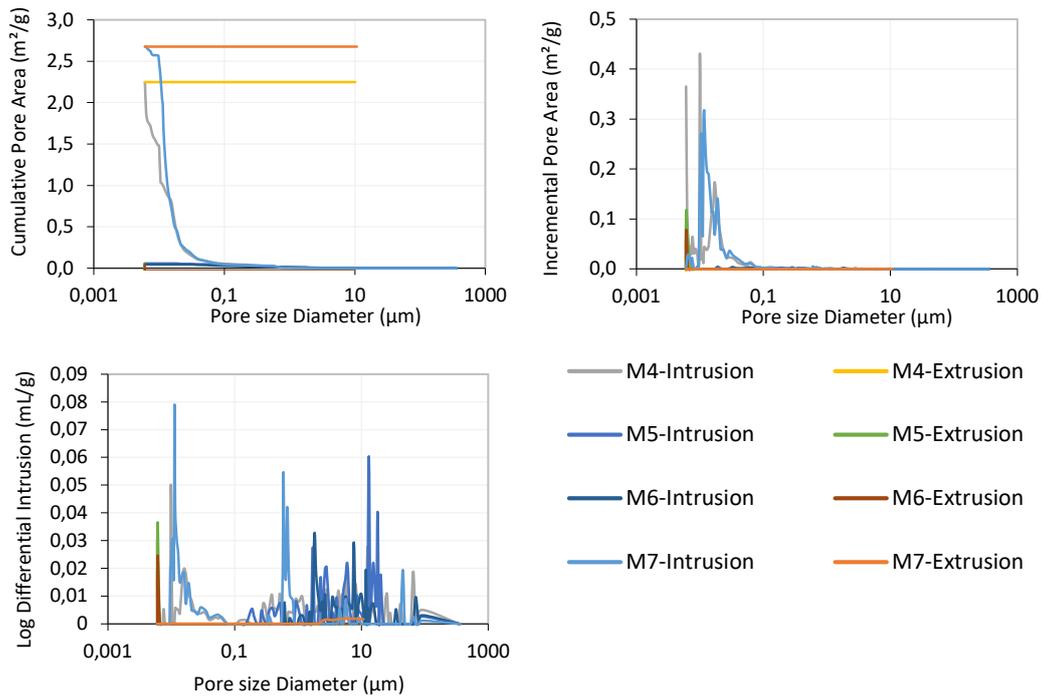


Figura 2.16: resultados de MIP de las partículas M4-M7, KOS t0 4/11,2mm

Después de analizar los resultados del ensayo de porosimetría por intrusión de mercurio, se debe destacar la histéresis o el atrapamiento de mercurio en las muestras, lo que nos hace pensar que el material puede tener una forma de poros bastante compleja, ver Figura 2.17. En el trabajo de Frank Wachsmuth y otros [38] sobre la estructura interna de escorias BOF, se mencionan tres tipos de poros en las escorias BOF: i) Cracks (fisuras) que son producidas por tensión térmica o en el proceso de trituración, ii) Channels (canales) que son ocasionados por la liberación de gases en la fase de solidificación de las escorias, y por ultimo iii) Crevices (Cavernas) que son orificios de contracción que ocurren en la solidificación de la escoria. En nuestro material de estudio, KOS, también encontramos estas tres formas de poro, que se pueden ver en la Figura 2.17. En el citado trabajo de Wachsmuth y otros [38], las porosidades medidas sobre diferentes muestras de escorias BOF han estado entre 2,5 y 8,5%, valores próximos a los obtenidos en nuestro estudio. Además, el trabajo afirma que la lenta solidificación y enfriamiento ayudan a obtener porosidades más bajas.



Figura 2.17: Imágenes de microscopía óptica de partículas de KOS t0 ((a) dos partículas de la fracción 4/11,2mm, (b) partícula de KOS t0 11,2/25)

Teniendo en cuenta esta situación, en otros trabajos, se puede plantear el método de la segunda introducción, para ver si se cierra el ciclo, de esta forma tendríamos la distribución de poros en cuanto a forma, puesto que la diferencia de ambas indicaría la cantidad de poros en forma de botella, o cavernas. Por otro lado, conocida la heterogeneidad en geometría y composición química de la escoria, se debería evaluar el ángulo de rozamiento. Quizás se debería considerar para el análisis de la porosidad de la escoria otras técnicas, como puede ser por intrusión de gas. De todas formas, debido a la heterogeneidad de la porosidad de la escoria, ensayando partículas individuales en forma de monolítico, será muy difícil llegar a concluir algo, puesto que ya se ha visto que las desviaciones se disparan en ciertos parámetros (ver Tabla 2.10), la porosidad es muy variable, la distribución de poros también.

Tabla 2.10: comparativa de los valores de los parámetros de MIP de las diferentes muestras

	Promedio (M1;M2)	M3	Promedio (M4-M7)
Volumen total de intrusión [ml/g]	0,460	0,027	0,019
Área total de poros [m ² /g]	4,024	0,990	1,256
Diámetro medio de poro (volumen) [μm]	3,425	19,223	3,565
Diámetro medio de poro (área) [μm]	0,026	0,011	0,131
Valor medio de diámetro de poro (4V/A) [μm]	0,635	0,108	0,644
Densidad aparente (bulk density) a 0.0035Mpa [g/ml]	1,351	3,307	3,409
Densidad aparente del sólido (Apparent (skeletal) Density) [g/ml]	3,524	3,626	3,648
Porosidad Total [%]	61,674	8,798	6,583

2.4.4 Ensayo de machacabilidad

El ensayo de índice de machacabilidad de un árido, recogido en la norma UNE 83112:1989 [39], es un valor indicativo de su resistencia a la compresión. En este caso la compresión está ejercida por la acción de una partícula sobre las adyacentes al someter a las mismas a una carga exterior aplicada gradualmente.

Como se mencionó anteriormente, la escoria de HAE es potencialmente inestable volumétricamente por las transformaciones de ciertas fases presentes en su mineralogía. Esta inestabilidad volumétrica, se puede entender como una generación de fuerza de expansión o presión de hinchamiento al tener impedida la libre deformación. Esta fuerza de expansión interna puede hacer romper partículas, y George Wang [40] asocia la generación de toda la fuerza expansiva únicamente a las partículas que se rompen bajo condiciones adversas en autoclave.

La citada norma de machacabilidad exige realizar el ensayo con una fracción patrón de la muestra comprendida entre 10 y 14 mm, o a falta de esa fracción, con otras posibles fracciones que plantea. Una vez se tiene la muestra preparada, se llena el recipiente por completo hasta enrasar el pistón con el borde del cilindro. Seguidamente, se vacía el molde en una bandeja y se registra la masa inicial de la muestra. A continuación, se vuelve a introducir la muestra en el recipiente sin modificar la cantidad inicial. Tras colocar el émbolo sobre la superficie libre del árido, se comienza a aplicar carga de ensayo a una velocidad constante hasta alcanzar un valor máximo especificado. Esta carga máxima como

la velocidad de aplicación de carga vienen dadas en función del tamaño de fracción que se ensaya, la norma hace hincapié que la carga máxima se debe alcanzar entre 10 y 12 minutos a velocidad constante. En el caso de la fracción patrón 10/14 la velocidad es de 40KN/min y 400KN la carga máxima. Una vez alcanzada la carga máxima, se desmolda y se tamiza por el tamiz correspondiente (fracción patrón por el tamiz de abertura 2,5mm).

Se define como índice de machacabilidad de la fracción d/D como la cantidad de material que se disgrega y pasa por el tamiz empleado para separar finos en relación con la muestra inicial, expresado en tanto por ciento.

$$MdD = \frac{mi-mf}{mi} * 100 \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde

mi = Masa inicial en gramos

mf = Masa final, la que queda después de la separación de finos.

Sobre el ensayo normado UNE-83112:1989 descrito en el párrafo anterior, en este trabajo se van a realizar las siguientes variaciones: la fracción de estudio será la fracción todo uno, KOS t0 0/25mm. La carga máxima se fija en 150KN y la velocidad constante de carga se fijará para que el ensayo finalice en 10 minutos. Antes y después del ensayo de machacabilidad se determina la granulometría de la muestra específica.

El ensayo de machacabilidad permite obtener las curvas de fuerza-deformación de las probetas ensayadas, mediante estas curvas se ha determinado cómo influye la granulometría de la muestra (original de planta y la utilizada en el ensayo expansión EN 1744-1 [17]) cuando es sometida a una carga de compresión. La Figura 2.18 presenta los resultados obtenidos.

Estas curvas muestran inicialmente un comportamiento fuerza-deformación bastante lineal al que le sigue una caída repentina de la fuerza debido al acomodamiento de la muestra. Tras este asiento la muestra presenta un comportamiento menos lineal, en el que el árido es sometido a una carga que provocará la rotura de sus partículas en mayor o menor medida en función de la resistencia a compresión de éstas. Es el segundo tramo de la curva el que nos interesa, ya que el primero depende del grado de compactación de la muestra y no es indicativo de la resistencia del árido.

Como se observa en la Figura 2.18, los dos tipos de granulometría ensayados se llevan a la misma carga, alcanzado un valor máximo de 150kN. La muestra preparada con distribución de tamaño de partícula según Füller, esto es una granulometría continua, la misma granulometría especificada en la norma de expansión 17744-1 [17], presenta una deformación menor con respecto a la muestra con granulometría original de planta.

Con este resultado, se ha optado por preparar las muestras para el ensayo de fuerza de expansión según curva de Füller, esto es preparar la muestra de forma que a misma carga de compresión se tiene menor deformación de probeta, o lo que es lo mismo, generará mayor fuerza de expansión al estar mejor acomodadas las partículas.

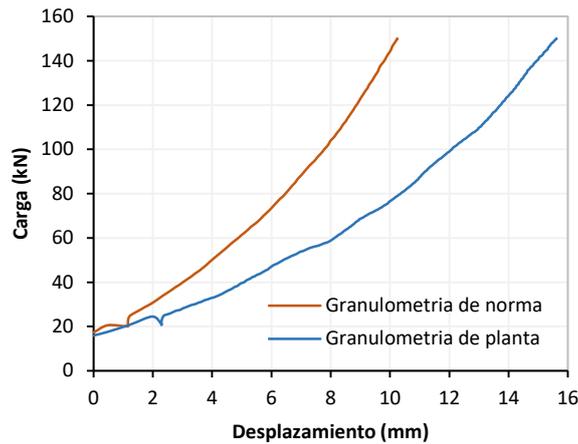


Figura 2.18: Curva carga-deformación obtenida en el ensayo de machacabilidad (5) sobre KOS t0 con granulometría de planta y distribución de tamaño de partícula según Füller (según norma de expansión EN 1744-1 (1))

Por otro lado, la finalidad de realizar el ensayo de machacabilidad es determinar la variación en la curva de granulometría de la muestra antes y después de someterla a una determinada fuerza. En la Figura 2.19 se presentan las dos distribuciones de tamaño de partícula de la muestra, antes y después de ser ensayada a machacabilidad con granulometría ajustada a la curva Füller, alcanzando una fuerza de compresión final de 150kN. Como se puede apreciar la muestra después de ser ensayada es más fina, esto es para cada tamiz la cantidad que pasa por la misma es mayor en la muestra ensayada. Este porcentaje será siempre superior o igual a cero, ya que tras aplicar una carga de 150kN algunas partículas se fragmentarán, dando lugar a una muestra de partículas de menor tamaño.

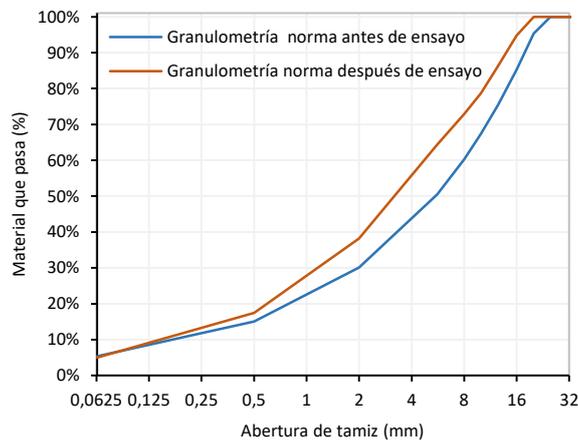


Figura 2.19: Distribución de tamaño de partícula antes y después del ensayo de machacabilidad (150kN) de una muestra de KOS t0 preparada según granulometría Füller.

2.4.5 Proctor Modificado

El ensayo se realiza según la norma UNE 103501:1994 *Geotecnia. Ensayo de Compactación. Proctor Modificado* [41]. El objetivo de realizar este ensayo es conocer cuál es la densidad máxima de compactación de KOS para aquellos ensayos en los que hace falta compactación, como son el ensayo de expansión acelerada mediante vapor, el de fuerza de expansión y la colocación de escoria en cilindros de hormigón. Cabe aclarar que no es intención de esta tesis caracterizar el material en aspectos geotécnicos.

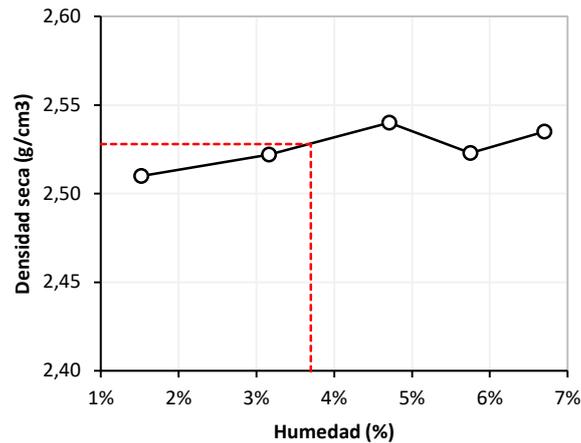


Figura 2.20: Proctor modificado [41] para KOS.

La Figura 2.20 muestra el resultado del ensayo Proctor modificado de compactación máxima con humedad óptima. Se ha obtenido una densidad máxima $2,53\text{g/cm}^3$ con una humedad de 3,70%. En la gráfica se observa como la densidad correspondiente a la humedad optima, no es la máxima obtenida en el ensayo. Teniendo en cuenta la poca cantidad de finos de KOS y la baja absorción del material, durante el proceso de compactación la escoria es incapaz de retener el agua y durante el proceso de compactación la expulsa arrastrando los finos, ver Figura 2.21.



Figura 2.21: Segregación de material en el ensayo de proctor modificado. Cantidad de agua: izquierda: 4,71%; derecha: 5,57%

Capítulo 3

Caracterización Microestructural

3.1 Introducción

La escoria siderúrgica es un subproducto generado en la producción del acero. Dependiendo de la cadena de producción de la que se extraen se obtienen diferentes tipos de escoria. Se denomina Escoria de Horno Arco Eléctrico (EHAE) al subproducto que se obtiene en la producción de acero en hornos de arco eléctrico. Según las estadísticas publicadas por la asociación Europea de Escorias, Euroslag [24], el año 2016 en Europa (sin Italia) se han generado 18,4 Mt de escoria de acería, de las cuales el 32,2% proviene de HAE.

La producción de acero en HAE se lleva a cabo en dos etapas, la etapa de fusión y la posterior de afino metalúrgico. En la etapa de fusión mediante corriente eléctrica se fusionan las materias primas, principalmente chatarra y fundentes (cal o dolomía). Los fundentes en estado líquido se combinan con componentes de chatarra y elementos no compatibles con el acero para formar la escoria líquida como una espuma flotante sobre el baño de acero líquido. Cuando acaba la etapa de fusión, por diferencia de densidades se separa el acero líquido, que transcurre a la etapa de afino, de la capa espumante de escoria. Esta escoria (1600°C) líquida se solidifica en forma de material monolítico al enfriar.

Después del proceso de valorización (desmagnetización, trituración, criba, etc.) de las escorias se obtiene el árido siderúrgico. El árido siderúrgico presenta unas cualidades notables de densidad, resistencia a la fragmentación y pulido, afinidad con el betún y otros, que hacen que éste pueda reemplazar el árido natural en el sector de la construcción. El árido siderúrgico ha sido utilizado en diferentes aplicaciones en la construcción, como relleno en bases y subbases de carreteras, en mezclas bituminosas, en hormigón y demás. En Europa el año 2016, el 46% de las escorias de acería se ha utilizado en construcción de carreteras, y el 14,1% ha sido depositada en vertederos.

En las diferentes aplicaciones asignadas a las escorias, se ha comprobado que presentan una inestabilidad volumétrica con el tiempo que pone en peligro la durabilidad de las obras. Este hecho, está impidiendo el uso seguro y masivo del árido siderúrgico en la construcción. Por tal motivo, se está estudiando en tratamientos de la escoria que garanticen la estabilidad volumétrica: maduración/envejecido natural a la intemperie con o sin añadir agua, envejecido acelerado a base de vapor, carbonatación, adición de elementos estabilizadores en estado líquido, etc.

Como principal causa de expansión de las escorias se considera la presencia de óxido de calcio (CaO) y óxido de magnesio (MgO) libre en la matriz de la escoria solidificada. La hidratación de los óxidos de calcio y magnesio libre conlleva un aumento de volumen (más del doble) de los mismos, pudiendo ocasionar fracturas en el árido y a la vez acelerando el proceso de hidratación por tener mayor superficie expuesta. Aun conociendo la causa principal de expansión en las escorias, no hay correlación entre la cantidad de cal y magnesia libre y la expansión en las escorias [42].

Con la finalidad de profundizar en el conocimiento de las posibles causas de expansión de EHAE, en este capítulo se realiza un estudio microestructural de una escoria de HAE. Partiendo de una escoria de HAE sin envejecer con una expansión volumétrica de 5,74% (según ensayo de expansión a vapor UNE-EN 1744-1 [17]), se analiza la cantidad de cal libre y la composición mineralógica por diferentes técnicas analíticas. El estudio microestructural se repite a dieciocho meses de maduración del material a la intemperie, para evaluar el efecto del envejecido pasivo en las causas de inestabilidad volumétrica.

3.2 Objetivos

El objetivo principal de este capítulo es realizar una caracterización microestructural en profundidad de la escoria negra de horno arco eléctrico (EHAE), haciendo hincapié en aquellos aspectos considerados como causas principales de la inestabilidad volumétrica. Además, evaluar el efecto que tiene la maduración de la escoria apilada a la intemperie en la microestructura de la misma.

Para alcanzar el objetivo principal se han marcado los siguientes objetivos específicos:

- Cuantificar el contenido de cal libre según norma UNE-EN 1744-1 [17] a diferentes edades de maduración de escoria de horno arco eléctrico (EHAE).
- Determinar, por medio de ensayos de termogravimetría, TGA, la variación de productos hidratados y carbonatados con la maduración de la EHAE.
- Cuantificar la solubilidad de elementos mayoritarios (CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO y Mn) de EHAE en agua destilada.
- Conocer la composición mineralógica de la EHAE mediante difracción de rayos X en polvo, DRX. Igualmente, comprobar si hay alguna transformación de fase con la maduración de la EHAE.
- Realizar una inspección morfológica y de composición de EHAE mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).
- Realizar un análisis cuantitativo de la composición química de los componentes mineralógicos de la escoria negra mediante microsonda electrónica de barrido (EPMA).
- Analizar mediante DRX y TGA los cambios mineralógicos provocados por la hidratación de la EHAE en el ensayo de expansión a vapor (UNE-EN 1744-1 [17]).

3.3 Estado del conocimiento

Escoria es el nombre que se le da a un subproducto obtenido en la producción metalúrgica, su naturaleza varía dependiendo del proceso del que resulta extraída, así puede haber escorias de la producción metalúrgica del hierro, acero, níquel, manganeso, cromo, cobre, etc. En el ámbito de la construcción, las escorias más utilizadas son las provenientes de la producción del hierro y del acero. Una posible clasificación simplificada de las mismas de acuerdo a su procedencia y proceso de enfriamiento es la que se muestra en la Figura 3.1.

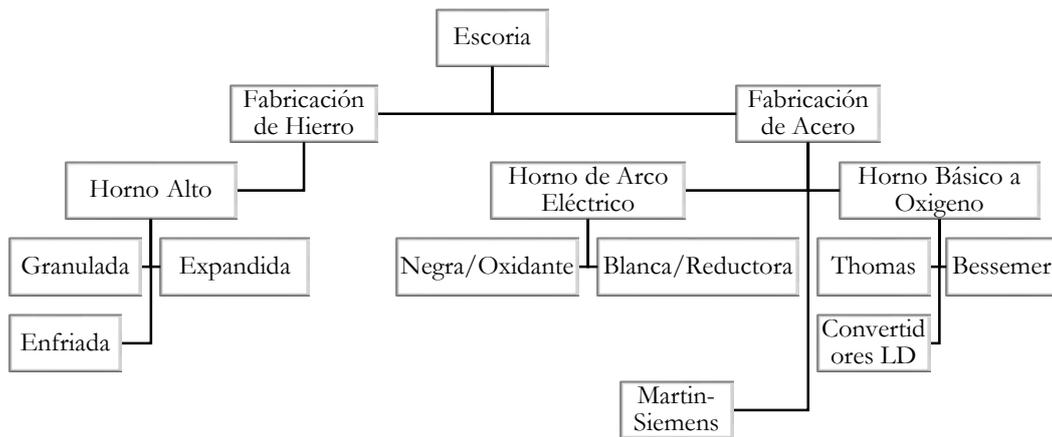


Figura 3.1: Clasificación de escoria según procedencia, fuente [43]

La escoria se consigue mediante la adición de óxidos alcalinos y alcalinotérreos, silicatos, aluminatos, escorificantes, fluidificantes y fundentes en el proceso metalúrgico. Sus funciones son proteger al metal frente a la oxidación a alta temperatura, aislar térmicamente por lo cual mejora la eficiencia energética, actuar de fase receptora para la captación de inclusiones perjudiciales en la fase metálica y por último proteger el refractario contra ataques químicos. Su composición y características dependen del proceso de fabricación donde se hayan producido.

Desde el punto de vista químico-metalúrgico, todos los procesos de fabricación de acero se pueden clasificar en ácidos y básicos. Los procesos ácidos utilizan refractarios de sílice, y por las condiciones de trabajo del proceso hay que poder formar escorias que se saturen de sílice. Los procesos ácidos pueden utilizarse para eliminar carbono, manganeso y silicio; no son aptos para disminuir el contenido en fósforo y azufre, y por esto requieren el consumo de primeras materias seleccionadas, cuyo contenido en fósforo y azufre cumple las especificaciones del acero final que se desea obtener. Los procesos básicos utilizan refractarios de magnesita y dolomía en las partes del horno que están en contacto con el metal y escoria fundida. El proceso básico elimina, de manera tan eficaz como el proceso ácido, el carbono, manganeso y silicio, pero además eliminan el fósforo y apreciables contenidos de azufre. De aquí las grandes ventajas del proceso básico, por su gran flexibilidad para consumir diversas materias primas que contengan fósforo y azufre, y por los tipos y calidades de acero que se pueden obtener.

El acero básicamente está compuesto por hierro y carbono. Atendiendo a la composición, los aceros se pueden clasificar en dos clases fundamentales, los llamados aceros ordinarios o al carbono (comunes) y los aceros aleados o especiales. La diferencia de los mismos radica en que los especiales, además de contener las impurezas que contienen los ordinarios (carbono 0,1-0,8%, Si: 0,15-0,3% Mn: 0,3-0,7% P y S: <0,04%) pueden contener aleaciones que mejoren sus prestaciones específicas, como puede ser cromo, níquel, molibdeno, vanadio, wolframio, etc.

Dado que en los procesos de producción de acero llevados a cabo en los Hornos de Arco Eléctrico es factible controlar el contenido de las impurezas, así como permite la producción de aceros de las dos clases, las acerías han ido sustituyendo sus hornos por los Hornos de Arco Eléctrico.

El acero se puede obtener fundamentalmente a partir de dos materias primas, el arrabio, obtenido en horno alto por reducción del mineral de hierro con punto de fusión inferior a la del acero y hierro, y la chatarra de acero. La materia prima determina el proceso de producción o viceversa, esto es, partiendo de arrabio, lo usual es utilizar el convertidor de oxígeno, en cambio en los Hornos de Arco Eléctrico se puede obtener acero partiendo únicamente de chatarra. En el estado Español, el 65,8% de la producción de acero el año 2016 se ha realizado en Hornos de Arco Eléctrico, según fuentes de UNESID [44].

3.3.1 Producción de Escoria de Horno Arco Eléctrico

La producción del acero en Horno de Arco Eléctrico consta principalmente de dos fases, la etapa denominada metalurgia primaria o de fusión, y una segunda etapa llamada metalurgia secundaria o de afino.

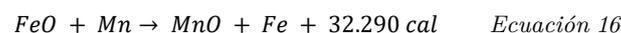
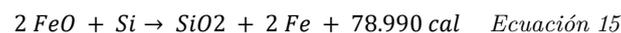
En la primera fase de fusión se produce la fusión de las materias primas dando como resultado un acero líquido, cuya composición debe ser correctamente ajustada mediante el posterior afino, y la escoria denominada escoria negra u oxidante. Esta etapa engloba tres fases, la fase de oxidación, de desfosforación y la de formación de la escoria negra.

3.3.1.1 Oxidación y formación de escoria espumosa

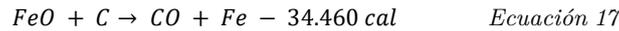
Mediante la inclusión de oxígeno en el horno, debido al gran contenido de hierro presente en la chatarra, éste es el primero en oxidarse de acuerdo a la siguiente reacción química:



A continuación, el óxido de hierro oxida al manganeso y silicio presentes en el acero líquido según las reacciones:



Los tres óxidos pasan a ser parte de la escoria que flota sobre el acero líquido. Cuando prácticamente todo el silicio y gran parte del manganeso se hayan oxidado, y hay suficiente óxido de hierro libre en la escoria se introduce carbón en forma de polvo, para reducir el óxido de hierro y recuperar el hierro de la escoria mediante la reacción:



El carbono también reacciona con el oxígeno presente de acuerdo a la reacción:



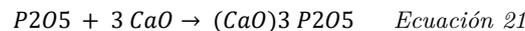
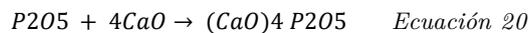
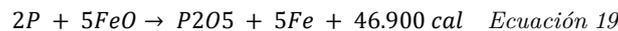
El monóxido de carbono desprendido en forma de gas produce lo que se denomina *hervido de baño*, lo cual es necesario para uniformizar la composición y temperatura del baño y facilitar la eliminación de otros gases. Además, cuando el CO pasa a través de la capa de escoria, se produce lo que se conoce como *escoria espumante* [45].

Para que el paso del monóxido carbono tenga efecto de espumante en la escoria, es preciso que la viscosidad de la escoria sea superior a 4 poise, si no las burbujas de CO atraviesa la capa de escorias sin realizar su función de espumante [45].

Ésta etapa de oxidación se acaba cuando la ebullición del líquido se calma, que es un indicador de que el carbono se ha oxidado completamente.

3.3.1.2 Desfosforación

La presencia de fósforo en el acero frío es perjudicial porque provoca fragilidad del material, por lo tanto, se debe eliminar la mayor parte posible del mismo presente en la materia prima. Esto se consigue mediante las reacciones:



Los óxidos de fósforo pasan a formar parte de la composición de las escorias.

Posteriormente, por diferencia de densidades entre el acero líquido y la escoria negra, éstos son separados. El acero se vierte al horno cuchara que seguirá el proceso de afino y la escoria es extraída para su enfriamiento.

La etapa de afino de aceros al carbono, que se realiza en el horno cuchara y donde se forma la escoria blanca, engloba principalmente la etapa de desoxidación, desulfuración y metalurgia de inclusiones.

3.3.2 Tratamientos de enfriamiento

Las escorias, una vez finalizado su función de protección del acero líquido en el horno, son separadas por diferencia de densidades. Las escorias se forman a unos 1600 °C en el horno según comenta L.M. Juckes en su trabajo [15]. Su posterior enfriamiento es determinante en las propiedades finales del producto que se genera a partir de ésta [15, 46], tales como la estabilidad volumétrica y lixiviación. La escoria se puede enfriar rápida o lentamente, con o sin agua, y cada proceso tiene sus características. Juckes remarca que hace tiempo (1980) que se conocía la importancia del proceso de enfriamiento en la calidad final de los productos que se generen, pero las plantas de acero no han invertido en acondicionar las

instalaciones de escoria, sino que la han considerado como un residuo de su producción, [15].

Para garantizar la estabilidad volumétrica de las escorias en sus posteriores usos posibles, se debe hacer un tratamiento sobre las mismas. La base del tratamiento es fijar los óxidos de calcio y magnesio libres. Los métodos más usados son los siguientes [47]:

- Separar la escoria según contenido de cal libre presente, por un lado, se apila la escoria con alto contenido de cal y por otra la de bajo contenido, en Alemania se utiliza el límite de 4% de cal libre para tal discriminación. El contenido de cal libre se calcula por análisis de muestras de escoria extraídas del horno correspondiente mediante el método de etileno glicol o fórmulas estadísticas basadas en la composición mineralógica. Este método sólo es aplicable en caso de que en el proceso de producción del acero no se utiliza dolomita y el contenido de óxido de magnesio es bajo.
- Dejando que la escoria se solidifique por meteorización. Esto es, la escoria fundida es apilada a la intemperie durante cierto tiempo para transformar la cal libre en hidróxido de cal (portlandita). Incluso en algunos casos la escoria se rocía con agua o se sumerge en piscinas con chorros de agua para acelerar el proceso de hidratación de CaO y/o MgO y, también, para evitar la dispersión de polvo. Las desventajas de este método son el tiempo y espacio requerido.
- Tratamiento de escoria en diferentes botes, separado de la cadena de producción del acero. De esta forma el proceso de acero no se alarga, ni la calidad del acero se ve afectada por el tratamiento posterior sobre la escoria. El tratamiento que se le hace de forma separada se basa en añadir oxígeno y arena seca a la escoria fundida, ésta inyección genera calor adicional para mantener la escoria en fase líquida y disolver la arena. El ratio CaO/SiO₂ disminuye y la cal libre se disuelve y queda fijada químicamente. El porcentaje de cal libre en peso de la escoria tratada mediante este tratamiento es inferior a 1%, y se supone que el comportamiento de MgO es similar a la de la cal libre.

Este último tratamiento [48], añadiendo cuarzo a escorias de arco eléctrico, es positivo en aspectos de lixiviación. Debido a la reacción entre la sílice añadida y los silicatos de calcio (Larnite) presentes en la microestructura de la escoria, se genera Gehlenite, mineral más estable en lo que respecta a lixiviación de contaminantes. En cambio, en la escoria sin tratar, la fase más soluble o reactiva con agua es la Larnite, seguida de Brownmillerite, que controlan la liberación de especies contaminantes.

Después del proceso de enfriamiento, las escorias son almacenadas durante un tiempo variable. Antes o después, depende de la planta, se procede a la criba, trituración y una nueva criba.

3.3.3 Propiedades de la escoria de HAE

Es difícil nombrar las propiedades de una escoria típica [15], teniendo en cuenta la variabilidad de la producción de escorias. Esto es, por un lado, existen diferencias de producción entre diferentes plantas, además de la variabilidad en la misma planta de producción del acero. La variación en la misma planta viene fijada de las características

finales del acero producido, que determina la cantidad y calidad de materia prima añadida al horno. El acero producido en hornos de arco eléctrico, como se ha mencionado, la fuente principal de hierro es la chatarra. Luego, la calidad de chatarra influirá en la escoria que se obtiene. Por este hecho, en las plantas actuales se clasifica la chatarra de origen según su calidad [49].

3.3.3.1 Propiedades químicas

Los elementos principales en escorias de HAE son hierro, calcio, y silicio, y la proporción de éstos puede variar de forma significativa. En la revisión de todo tipo de escorias que hacen Piatak y otros, [50], muestran los siguientes porcentajes de óxidos presentes en escorias de acería (Tabla 3.1) con una media de pérdida por calcinación de 3,55%. En el promedio, se han tenido en cuenta escorias de diferentes hornos de arco eléctrico y las producidas en hornos BOF. En escorias producidas en este tipo de hornos, BOF, el contenido de hierro es menor y la cantidad de cal es mayor que en las de HAE. El trabajo de Yi, [51], asigna intervalos de porcentajes de los óxidos presentes en la composición de escorias de HAE, Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Composición química de escorias de acería según Piatak [50], y de EHAE por Yi [51]

%	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	P ₂ O ₅
Piatak [50]	34,9	16,9	7,49	22,9	7,22	4,32	-
Yi [51]	30-50	11-20	10-18	15-28	8-13	5-10	2-5

Wang, menciona en su trabajo, [20], que las escorias de acería están principalmente compuestas por CaO, FeO, MgO y SiO₂. Añade que en el caso de escorias procedentes de la producción de aceros de bajo contenido en fósforo, la concentración de la suma de los cuatro óxidos puede rondar entre 80-92%. Por lo tanto, las escorias de acería pueden ser descritas por el sistema cuaternario CaO-MgO-FeO-SiO. De todos modos, hace alusión que la variación en las proporciones de estos cuatro óxidos y otros minoritarios es alta, y que ésta varía entre diferentes plantas, incluso entre coladas en la misma cadena de producción.

Krskova en su tesis doctoral, posiciona en el sistema ternario CaO-MgO, FeO-Al₂O₃ y SiO₂ los diferentes tipos de escoria en función del contenido de estos mayoritarios en cada uno de ellos, ver Figura 3.2.

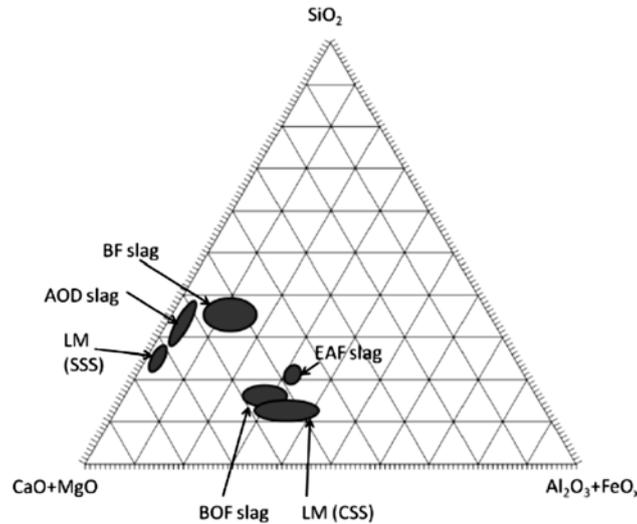


Figura 3.2: Rango posicional de los diferentes tipos de escoria en el sistema ternario $\text{CaO}+\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3+\text{FeO} - \text{SiO}_2$, (LM:= escoria de afino metalúrgico, SSS:=acero inoxidable, CSS=: Acero al carbono), fuente [52]

3.3.3.2 Propiedades mineralógicas

Tal como se ha mencionado en el apartado de composición química de las escorias de horno arco eléctrico, los elementos mayoritarios en EHAE son el hierro, calcio, sílice, aluminio, y en menor medida magnesio y manganeso.

En la producción de acero se utilizan como fundentes cal apagada y/o dolomía ($\text{CaO}-\text{MgO}$ producto de la calcinación de dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Según Juckes [15], dependiendo del tipo de refractario del horno y las prácticas específicas de producción, se utiliza cal apagada o dolomía como fundente. Cuando prevalece la necesidad de proteger los refractarios de magnesio, se utiliza mayoritariamente dolomía. En cambio, otra práctica es utilizar cal apagada como fundente, puesto que la presencia de MgO en la escoria fundida reduce la capacidad de desfosforación del acero, en estos casos usualmente el refractario suele ser de dolomita.

Zhi H. I. Sun y otros [53] analizan la disolución de partículas de cal en escoria de sistema ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, con y sin adición de magnesia (10% CaO). En la disolución de CaO en escoria se forma una capa en la superficie de la partícula hasta alcanzar un máximo, cuando comienza a disolverse en escoria fundida pasando de estado sólido a líquido. Una vez se rompe la costra, el ratio de disolución es más rápida. La adición de MgO inhibe la formación de capa, acelerando la disolución. Una vez la cal está disuelta en la escoria, precipita en forma de C_3S y C_2S junto a la partícula. A la vez, C_3S se transforma en C_2S y CaO con bajas concentraciones de CaO diluido. Con adición de MgO, la primera fase en precipitar sigue siendo C_2S con bajas cantidades de CaO, cuando la cantidad de cal disuelta aumenta y la cantidad de MgO es baja, MgO sólido precipita con C_2S y puede generar soluciones sólidas. Después, dependiendo de la composición de la escoria, se forman otras fases como resultado de agotamiento de algún óxido primario SiO_2 , Al_2O_3 y/o MgO.

Goldring y Juckes realizan una revisión en aspectos petrología y estabilidad de diferentes tipos de escoria [54]. En este trabajo mencionan que entre las fases mineralógicas principales en escorias básicas de acería están las recogidas en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Principales fases mineralógicas, junto a su contenido en peso, presentes en escorias básicas de acería según Goldring y Juckes [54]

Fase mineral	Contenido en % en peso
Tricalcium silicate (C ₃ S) Ca ₃ SiO ₅	0-20
Dicalcium silicate (C ₂ S) Ca ₂ SiO ₄	30-60
Magnesiocalciowustite (RO) (Fe, MN, Mg, Ca)O	15-30
Dicalcium aluminoferrite (RF) Ca ₂ (Fe, Al, Ti) ₂ O ₅	10-25
Magnetite (R ₃ O ₄)(Fe, Mn, Mg) ₃ O ₄	0-5
Lime (Ca, Fe)O	0-15
Periclase (Mg, Fe)O	0-5

Los óxidos de cal y magnesio se conocen como las principales causas de expansión en escorias. La hidratación de los mismos provoca un aumento de volumen, ocasionando la fractura de partícula que las contiene.

Según Goldring y Juckes [54] parte del fundente añadido no se funde y se presenta como macroinclusiones en la escoria solidificada. Estas macroinclusiones de cal libre pueden ocurrir como nódulos de cal apagada de hasta 20mm o de mayor tamaño. Aparte de estas macroinclusiones no asimiladas de cal apagada, se presentan macroinclusiones de cal libre en escorias. Estas últimas son también parte de fundente añadida en exceso, pero que han recrystalizado en parte, normalmente son inclusiones más pequeñas, del orden de 1-10mm. En la recrystalización de la cal apagada, usualmente hay remplazo del catión Ca por Fe, Mg y Mn, formando fases RO. Los autores indican que la cal libre, además de en estas macroinclusiones, se puede presentar de forma más dispersa de acuerdo en parte con el trabajo de Wachsmuth y otros [38].

Wachsmuth y otros [38] clasifican la cal libre presente en las escorias en dos grandes formas o estados: i) sería la cal residual que no ha reaccionado en la fusión, y ii) la cal precipitada en el proceso de solidificación y posterior enfriamiento. Dentro de la cal residual, distinguen dos formas de presencia: “Grainy lime” fase que no ha sido atacada, que presenta una interfaz cerrada con otras fases alrededor. Según Goldring [54] vienen de la ruptura de las macroinclusiones no asimiladas, y tienen tamaño comprendido 10-100µm. “Spongy lime” es la otra de las posibles formas presentes de la cal libre residual, que ocurre por filtración de cal en escorias ricas en óxidos de hierro. Esta forma de cal libre se encuentra en proceso de desintegración y disolución junto a óxidos de hierro. Goldring añade que estos cristales forman parte de la matriz de la escoria, que ocurren intersticialmente con fases primarias como C₂S, de tamaño 2-100µm. Goldring y Juckes [54] argumentan que la procedencia de este tipo de cal libre (“Spongy”) no proviene de cal no asimilada en la fusión, si no de precipitación directa después de la cristalización de los silicatos. Los últimos autores añaden que contienen microinclusiones de RO como consecuencia de exsolución en el enfriamiento.

Dentro de la cal libre precipitada Wachsmuth y otros [38] diferencian tres modos de presentación junto a otras fases: i) entre las fases de Wustita y ferritas bicálcicas; ii) en compuestos de silicato tricalcico; y iii) como finas partículas en una mezcla íntima con silicatos bicalcicos, que son producto de la descomposición en estado sólido del silicato

tricálcico en el enfriamiento. Goldring y Juckes [54] también coinciden con estas formas de presencia de cal libre junto a C_2S , señalando que pueden ser hasta $5\mu m$ en tamaño. Los últimos autores, otra de la presencia de la cal libre la dan en los bordes de las fases RO, $1-2\mu m$, desarrollados como reconstitución de los RO.

En el trabajo Wachsmuth y otros [38] se cuantifica la cantidad de cada tipo de cal libre (residual o precipitada) en estado sólido de las escorias, acotando la fracción de cal libre precipitada hasta un máximo de 3% del total de cal libre, el resto de la cal libre viene de la adición en exceso, siendo linealmente proporcional a la cantidad total.

Waligora y otros, [42], encuentran dos tipos de cal libre: i) Nódulos de cal libre, de tamaño entre 20 a $100\mu m$, contienen micro-inclusiones de óxido de hierro, es la cal libre no asimilada, la residual, o añadida en exceso como fundente. ii) Microinclusiones de cal libre, encapsulados en fases heterogéneas de silicatos de calcio, tamaño de 1 a $3\mu m$, cal resultante de la descomposición de los silicatos tricálcicos en el enfriamiento lento.

Respecto a la presencia de óxido de magnesio libre (Periclasa) en EHAE, Goldring [54] cita que es debido a un exceso del mismo en la escoria fundida. Este exceso de MgO proviene de añadir demasiada dolomía como fundente, o bien de desprendimiento de refractario básico (Magnesia). Añade, que la Periclasa derivada de desprendimientos del refractario tiene textura de granulado, de tamaño $10-100\mu m$, que puede persistir como microinclusión en C_3S . El MgO libre que proviene de la dolomía de adición, también tiene forma granular, más fina, de tamaño ($5-25\mu m$) y normalmente se encapsula o mezcla en matriz de silicatos de calcio o fases de cal. El MgO disuelto en escoria fundida, mayoritariamente se incorpora en fases RO, aunque precipitaciones primarias, como Periclasa, han sido reportados.

Juckes [15] es su posterior trabajo, añade que el magnesio libre en escorias forma soluciones sólidas con otros óxidos divalentes, especialmente con FeO y MnO. Estas soluciones sólidas, fases RO, si se forman a temperaturas más bajas son más ricas en FeO, y menos proclives a hidratación. De todos modos, fases RO hasta con un 60% de FeO pueden hidratarse.

Waligora y otros, [42] coinciden con Juckes, en que el magnesio se encuentra principalmente asociado a fases de hierro, y que ésta combinación tiene lugar en el enfriamiento de la escoria.

El hierro puede estar en forma de Wustita, Magnetita [54], Ferritas complejas [19], Hematites [55, 56], o fases RO (magnesiocalciowustite) [54, 57, 20].

Goldring y Juckes [54] encuentran que las fases RO son de origen primario y normalmente subsidiario a C_2S . Se encuentran mayoritariamente con C_2S , siendo intersticial de esta fase. También pueden aparecer como inclusiones que pueden estar centradas en glóbulos metálicos parcialmente oxidados, o intersticialmente en la matriz de la escoria. En cuanto al contenido de FeO, MnO, MgO y CaO en la fase RO hay mucha variación.

Según Wang, [20], el MgO en escorias de acería está en forma de Wustita, en estado vítreo o en fase RO. Comenta, que la periclasa, MgO, sólo puede formarse en condiciones de baja basicidad. En escorias fundidas la basicidad es muy alta, y por la semejanza de radio atómica de Mn^{++} , Fe^{++} y Mg^{++} , estos tres elementos forman soluciones sólidas, fases RO.

Qian y otros [57] estudian la reactividad hidrotermal y la estabilidad en autoclave de las fases RO que contienen Mg presentes en escorias. En dicho trabajo se dice que la forma

libre de Mg en escorias se presenta en forma de fases RO que contienen Mg, que estas fases son soluciones sólidas completas de MgO-FeO-MnO. Se dice que, dependiendo de la basicidad de la escoria fundida, el magnesio preferiblemente se va a combinar con silicatos como Merwinite o Monticellite, y el resto de Mg se junta con FeO, MnO y CaO para formar fases RO, soluciones sólidas complejas en el sistema FeO-MnO-MgO, donde los extremos de la solución son las fases Wustita y Periclase. Dentro de éstas fases RO, en función del contenido de Mg, clasifica las Wustitas como ricas en Mg (25-50%Mg/mol) o pobres (<25%Mg/mol). En cuanto al potencial de inestabilidad, confirma que las fases RO pobres en Mg, no presentan potencial de expansión o es despreciable, en cambio en las fases RO ricas en Mg, las Magnesioferritas, sí reaccionan bajo condiciones de autoclave (3-24-72h; 2-5MPa) y el producto de hidratación es brucita que se deposita en la superficie de la fase RO.

El trabajo de Jiang y otros [58] tiene la finalidad de utilizar las escorias BOF en la producción del cemento. Se conoce que las cantidades de cal y magnesio libre, así como hierro en forma de Wustita están limitadas para este tipo de aplicación, luego su propósito principal es eliminar estos componentes presentes en su escoria de partida. Para ello, funden la escoria BOF de partida a 1500°C, y entre una temperatura de 1250-1300°C inyectan oxígeno durante media hora con un flujo de 7,5L/min. Con este tratamiento obtienen que la fase Wustita (FeO) se oxida a Magnetita (Fe₃O₄) en atmosfera rica en oxígeno. Por otro lado, se cita que la formación de Magnesioferritas está condicionada por la cantidad de MgO y temperatura elevada (1000°C). La presencia de MgO en escoria fundida evita la formación de Hematite (Fe₂O₃) y promueve la formación de Espinelas mixtas (Mg, Fe)Fe₂O₄. Alrededor de 1000°C, Mg²⁺ reemplaza parte de Fe²⁺ de la red de Magnetita por difusión en estado sólido, formando espinelas mixtas (Mg, Fe)Fe₂O₄. Tanto la Magnetita (Fe³⁺(Fe²⁺Fe³⁺)O₄) como la Magnesioferrita (Fe³⁺(Mg²⁺Fe³⁺)O₄) tienen una estructura de espinela inversa y muestran propiedades magnéticas. En el mismo trabajo, obtienen que la cal libre se transforma a ferrita bicálcico (2CaOFe₂O₃), solución sólida estable que se obtiene por disolución de óxido de cal y hematite (Fe₂O₃). Por lo tanto, manteniendo la escoria en estado fundido a altas temperaturas en atmosfera rica en oxígeno, se evita la formación de Wustita, cal y magnesio libre dando lugar a Magnetitas, Ferritas bicálcico y Magnesioferritas.

De la revisión de escorias realizada por Goldring y Juckes [54], se dice que la fase Magnetita del grupo de Espinelas puede ocurrir en ciertas escorias y que normalmente está en pequeñas cantidades. Ocurre debido a una tardía oxidación de hierro o por disociación de fase RO, y contiene cantidades significativas de otros cationes como Mn, Mg y Ca.

Otros compuestos mineralógicos presentes en EHAE son los silicatos de calcio. Estos silicatos pueden ser bicalcicos, usualmente en forma de Larnite (β -Ca₂SiO₄) [42, 15, 21, 54], pueden estar en forma de ψ -Ca₂SiO₄ [21], y en condiciones de rápido enfriamiento de la escoria se han obtenido en forma α' [58].

Según Goldring y Juckes [54], los silicatos bicalcicos (C₂S) en escorias básicas de acería se forman en estado fundido por precipitación, por reacción con cal en estado sólido y por disociación de los silicatos tricálcicos (C₃S). El mismo trabajo, menciona que C₂S en escorias a menudo contiene fases RO y calcio aluminoferritas (RF en Tabla 3.2) como microinclusiones, las cantidades de Mg, Mn, Al y Ti son muy bajas en los silicatos de calcio.

Que estén presentes los silicatos tricalcicos [15], en gran medida depende del enfriamiento de las escorias [15, 42]. En el enfriamiento, la C_3S puede sufrir una transformación a silicatos heterogéneos con micro-inclusiones de CaO [15, 42]. Goldring [54] menciona que la disociación de C_3S en C_2S y cal libre ocurre a unos $1250^\circ C$, y puede haber disociación completa o parcial. Waligora [42] confirma este hecho, la presencia de C_3S en escorias LD viene condicionada por las condiciones de enfriamiento. Cuando las escorias son enfriadas lentamente al aire no se espera que ocurra C_3S debido a la descomposición en C_2S y microinclusiones de CaO alrededor de $1250^\circ C$.

Otros silicatos presentes en las escorias se forman según Goldring y otros [54] por dos vías: (i) intersticialmente por la cristalización final de sílice fundida remanente, es el caso de las fases del grupo de Melilitas ($Ca_2Al_2SiO_7$ - $Ca_2MgSi_2O_7$), Monticellite ($CaMgSiO_4$) y Cuspidine ($Ca_3SiO_7CaF_2$). (ii) Se forman silicatos complejos en escorias con una composición menos básica, es el caso de Merwinite (Ca_3MgSiO_8), que se forma por retrasar el proceso de separación de escoria del acero y consecuente arrastre de sílice desde el horno. La Gehlenita, del grupo de Melilitas, ha sido identificado en EHAE por varios autores [48, 56] y también la Mayenite ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) [27].

Respecto a la formación de ferritas complejas en escorias de acería, Goldring [54] encuentra que las ferritas de calcio complejas se forman mayoritariamente al final del proceso de cristalización. Ocurren intersticialmente entre C_3S , C_2S y fases RO, pero pueden presentar forma prismática, en particular en EHAE. Menciona también que pueden aparecer en nódulos junto a fases RO como resultado de exsolución.

Belhadj, [59], caracteriza muestras de escoria de BOF molida ($< 125 \mu m$) mediante la técnica de microsonda electrónica de barrido (EPMA), concluyendo que la estructura es totalmente heterogénea, encontrándose todas las fases íntimamente mezcladas, sólo pudiendo distinguir pocas fases independientes, y nunca puras. Cita que la relación Ca/Si puede variar de 1,8 a 3,5 en los silicatos de calcio determinados en muestras de escorias de BOF, esta ratio en C_3S presentes en este tipo de escorias es superior a 2,7, con lo que deduce presencia de C_3S en las escorias caracterizadas y cuantifica entre 40% y 51,1% el contenido de C_2S .

Tossavainen y otros, [21], analizan la estructura mineralógica de escorias de acería (LD, BOF y EAF) bajo dos diferentes condiciones de enfriamiento: Semi-rápido (dejando enfriar en el mismo recipiente de fusión) y rápida (granulando con agua). Éstos recalcan que la composición de la escoria es muy compleja, dificultando la identificación de fases. Comenta que todas las escorias son básicas, esto es que la relación $Mb = (CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3) > 1$. Citan que según Daugherty y otros, que la escoria acida es más probable que forme material vítreo, comparando con una escoria básica. El trabajo analiza dos escorias de HAE, de las cuales una al ser enfriada rápidamente el 17% es vítreo, en cambio la otra escoria no tiene más que 1% de fase vítrea.

La composición mineralógica de las escorias, tiene similitudes con la de cemento Portland, dando lugar a especular sobre sus propiedades cementantes [15]. El trabajo de Vázquez y otros, [56] concluye que la escoria de horno de arco eléctrico es reactiva al agua, mostrando poder aglomerante, observado con un aumento de resistencia en el tiempo. El trabajo de Belhadj, [59], comenta que estas propiedades hidráulicas son pobres debido a la gran

cantidad de hierro y baja de C_3S . Añade además, que cuando la escoria es molida a tamaño fino, la cal libre se hidrata y carbonata, perdiendo así la reactividad hidráulica.

3.3.3.3 Propiedades físicas y mecánicas

La composición química de las escorias, hace que el material sea más denso que la mayoría de otros áridos, entre 3,1 y 3,7 gr/cm^3 . Esta propiedad tiene como desventaja que se necesiten transportar más toneladas de escoria que otro material natural para cubrir el mismo volumen, con el consecuente incremento de precio en transporte y material.

El trabajo de Belhadj y otros, [59], calcula la superficie específica de escoria de horno a oxígeno, molido por debajo de 125 μm , en 3800 cm^2/g .

El estudio de Navarro, [60], demuestra la ausencia de microporosidad y existencia de macroporosidad en mezcla de escorias de horno básico mezclado con escorias de afino, calculado mediante isothermas a 77K de adsorción/desorción de nitrógeno. En el mismo trabajo, [60], mediante SEM, se estudia la microestructura y morfología de algunas partículas. La imagen SEM revela la heterogeneidad de estos materiales que están formados por agregados de partículas de diferente naturaleza y tamaños.

El trabajo de Irem Zeynep Yildirim y otros, [49], muestra imágenes de SEM de escoria de horno arco eléctrico, con las que concluyen que las partículas de escoria de arco eléctrico tienen una forma entre redondeada y angular. En cuanto a texturas superficiales indica gran dureza superficial y una estructura porosa.

Wang y otros, [20] a la hora de dar un criterio de usabilidad de las escorias de acería en capas granulares, concluyen que en muchos casos la expansión es absorbida por los huecos vacíos de la escoria, considerando la porosidad aparente total. Esto es parcialmente debido a la porosidad y cavernosidad en la escoria.

Tossavainen y otros, [21], demuestran que la escoria dejando enfriar, después de ser refundida, en el crisol, el tamaño de partícula se reduce, siendo la original $< 4mm$. En cambio, la escoria granulada enfriando rápidamente con agua, se consigue un tamaño de partícula entre 2-4mm. Este hecho queda corroborado con la disminución de superficie-BET, de 2,23 a 0,17 m^2/g y 1,23 a 0,59 m^2/g en dos escorias de HAE, principalmente debido a la ausencia de finos.

Wang [40], calcula la fuerza de expansión por volumen de escoria, y por partícula, ejercida por tres escorias de horno básico, BOF. Cuantificando en 0,54MPa, 0,57MPa y 1,28MPa las tensiones superficiales a nivel de partícula.

3.4 Materiales

En este capítulo se va a caracterizar el material KOS, definido en el capítulo dos de esta tesis, de forma micro estructural, haciendo hincapié en las transformaciones mineralógicas debido al envejecimiento del material.

3.5 Metodología

3.5.1 Caracterización Química

3.5.1.1 Cal libre

El método seguido para cuantificar la cantidad de cal libre en la escoria de acería, es el método de referencia de la norma UNE 1744-1 [17], contenido de cal libre por complexometría.

El método consiste en extraer la cal libre presente en el material mediante etilenglicol en caliente (más de 30 min a 70°C de temperatura) de una muestra molida. El contenido de iones de calcio se determina por complexometría.

Este método cuantifica el contenido de cal en forma de óxido e hidróxido. Esto es, mediante este ensayo tenemos el contenido de CaO y Ca(OH)₂ expresado en porcentaje de CaO en la muestra. Para excluir el contenido de los hidróxidos, se debe utilizar alguna técnica complementaria, como pueden ser la termogravimetría y la difracción de rayos X.

3.5.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Para los primeros análisis de termogravimetría, muestras de KOS t0, se ha utilizado el equipo Instrument SDT Q600 V20.9 Build 20, Module DSC-TGA Standard, el rango de temperatura abarcado ha sido desde ambiente de laboratorio hasta mínimo 1000°C, hay unas muestras en la que ha llegado hasta 1200°C para ver si hay variación, con incremento de 10°C/min en todo el rango, al llegar a 105°C con isoterma durante 30min para perder toda la humedad que puedan presentar las muestras. La cantidad de masa inicial ha sido 28mg. Se han realizado todos los ensayos en atmósfera inerte a través de nitrógeno, con flujo de entrada 200ml/min.

Para estudiar las variaciones de masa de las muestras de KOS t18 y CKOS t18 en función de temperatura se ha empleado un Analizador térmico de METTLER TOLEDO modelo TGA/DSC 1. Los ensayos se han realizado en crisoles de Al₂O₃ de 70 µl en el intervalo 30-1000 °C bajo un flujo de N₂ de 200 ml/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Al alcanzar los 105 °C se ha mantenido a 30 min en modo isoterma. En cada ensayo se han empleado más o menos 10 mg de muestra. El software que controla el equipo y evalúa los resultados es el programa STARe versión 15.00 de METTLER TOLEDO STARe system.

La Figura 3.3 recoge 4 termogramas realizados sobre la muestra KOS t0, variando la cantidad de muestra ensayada, flujo de gas inerte, gas inerte y tiempo transcurrido desde la preparación de la muestra. Dos de las cuatro (identificadas como Ni 50ml/min y Ni 100ml/min) se ensayaron en la primera tanda, o tiempo t0, de caracterización, esto es cuando se preparó una muestra de KOS t0 triturada y tamizada por debajo de 63µm para los análisis químicos. Revisadas las condiciones de ensayo de análisis termogravimétrico sobre escorias de acería en la bibliografía, se realizan las primeras pruebas para determinar el flujo del gas inerte necesario. Los termogramas citados son el resultado de dichas pruebas. Al principio, el incremento de peso que presentan los termogramas a partir de los 300°C se le asigna a la oxidación de las fases de hierro de la escoria, por lo que se concluye que hay

que subir el flujo de gas inerte a 200ml/min. Por otro lado, comparando estos dos termogramas, se llega a intuir que la cantidad de masa ensayada podría tener efecto en los resultados de termogravimetría. Puesto que el termograma Ni 50ml/min, representado con línea verde, tiene una masa(44,425mg) más del doble que el termograma Ni 100ml/min con 20,375mg, línea azul, y la pérdida de peso con el aumento de temperatura es inferior en todo el rango realizando el experimento con mayor masa inicial. Esto se podría justificar por el hecho de la heterogeneidad de la escoria, y las bajas cantidades utilizadas en los ensayos, que podrían dar lugar a tales variaciones de peso.

Los otros dos termogramas (ver Figura 3.3), Ni 60ml/min y He 60ml/min, se han realizado una vez obtenidos los resultados de TGA sobre las diferentes muestras de KOS t18 en atmosfera inerte de Ni de 200ml/min y un tercio de masa inicial de KOS t0 (10,4mg, por restricciones del equipo utilizado). Los resultados obtenidos difieren de lo esperado, a partir de 300-350°C los termogramas presentan aumento de peso. Luego para encontrar alguna explicación a los resultados, se realizan éstas dos pruebas sobre dos muestras de KOS t0, con masa inicial 10mg. La muestra de KOS t0 utilizada en estos ensayos ha estado almacenada en bolsa hermética durante 2 años, puede ser que envejeciera. Además, en estos termogramas se registran las variaciones de peso en el enfriamiento. En el termograma realizado bajo 60ml/min de Nitrógeno, línea marrón, se observa que es despreciable la variación de peso en el enfriamiento. El termograma realizado bajo el gas inerte Helio, se observa un aumento de masa considerable (2%) en todo el rango, pero en la rampa enfriamiento se vuelve a perder el aumento de peso. Cómo posibles explicaciones al incremento de masa obtenido en estas dos experiencias, se balancea entre dos posibilidades: transformación de fases, u opcionalmente formación de burbujas con gas atrapado. Pero esta última opción presenta algunas limitaciones, ya que el aumento de masa en la experiencia con helio es relativamente grande.

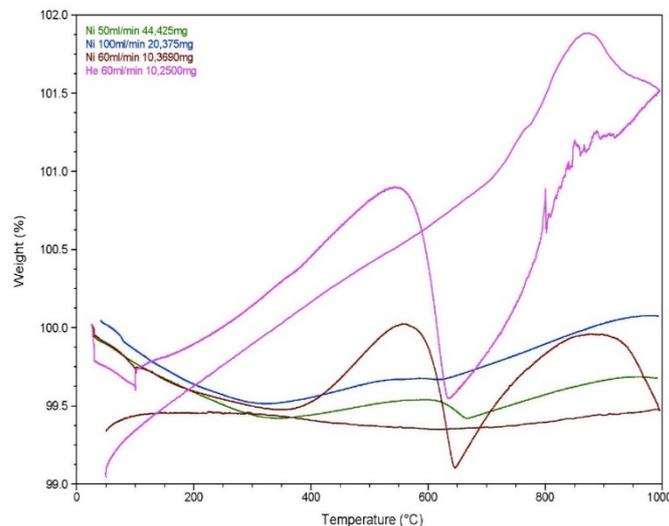


Figura 3.3: Varios TGA-s sobre muestra KOS t0, variando flujo de gas inerte (50, 60, 100ml/min), masa de ensayo (10,25-44,425mg) y gas (Ni, He).

La Figura 3.4 muestra el termograma de KOS t0 realizado bajo un flujo de 200ml/min de Ni. En este termograma en todo el rango de temperatura el peso disminuye, por lo que se considera suficiente la cantidad de gas inerte introducido, y se analizan todas las muestras

de KOS t0 bajo esta condición de flujo de Nitrógeno (200ml/min) y 28mg de masa en promedio.

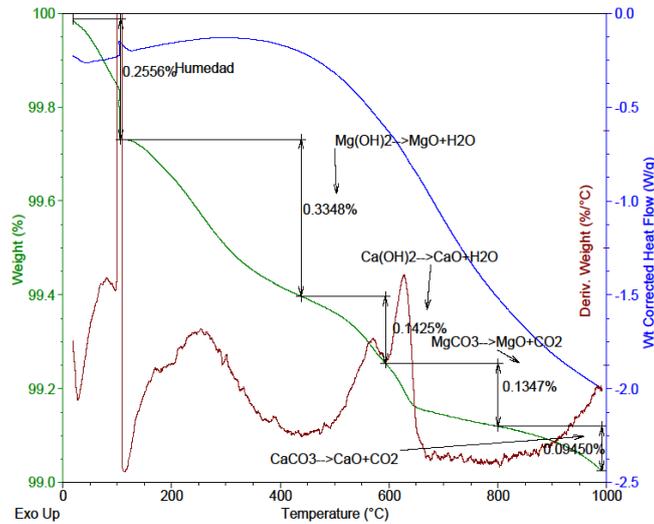


Figura 3.4: Termograma de KOS t0 con 200 ml/min

A la par de realizar estas pruebas de termogravimetría, se analiza una muestra de KOS t0 mediante la técnica de Difracción de Rayos X a diferente temperatura en atmosfera oxidante. Se obtienen, difractogramas con un barrido de 20 a 60 grados de 2theta correspondientes a a 25, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 y 600°C, y una experiencia final a 25°C para comprobar si la muestra resultante del proceso se modifica al enfriarse o por el contrario es estable. De la interpretación y comparación de estas difracciones 2 a 2, se llega a concluir que hay un cambio en las fases que presentan hierro. El cambio de fases se produce alrededor de 550°C y con toda seguridad a 600°C. A esa temperatura la Wustita pasa a Magnetita, ver Figura 3.5. Por otro lado, esta nueva fase Magnetita es estable al enfriar la muestra, ver Figura 3.6.

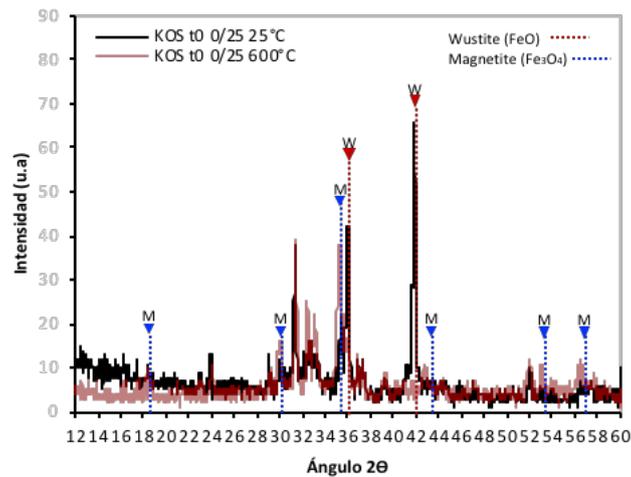


Figura 3.5: Comparación de los difractogramas de KOS t0 a 25°C (inicial) y 600 °C

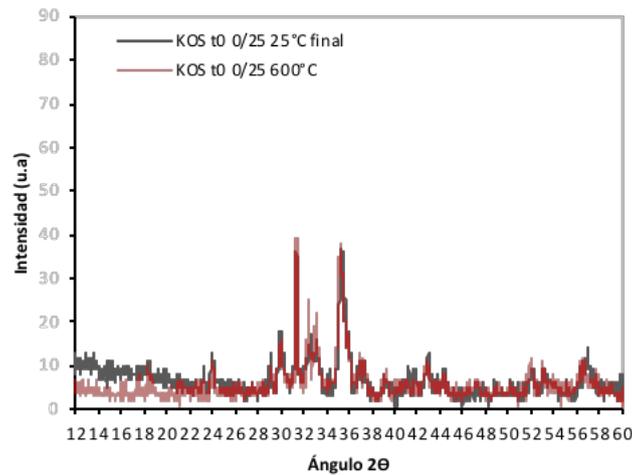


Figura 3.6: Comparación de los difractogramas de KOS t0 a 600°C y a 25°C (final, después de dejar enfriar)

Luego, la transformación de fases entre Wustita y Magnetita que ocurre en atmosfera ambiente explicaría el incremento que se tiene en los termogramas de flujo de nitrógeno más pobres, con lo que se decide seguir el estudio de termogravimetría en las condiciones de Nitrógeno establecidas, a un flujo de 200ml/min.

Por otro lado, Setien y otros [61] en la caracterización realizada sobre tres diferentes muestras de escoria blanca, ladle furnace basic slag (LFS), señalan intervalos de temperatura, los cuales solapan con los elegidos para este estudio, en los cuales se dan reacciones que originan variaciones de peso. Así, los autores del trabajo señalan que la deshidratación del producto de hidratación de los silicatos de calcio, CHS, da como resultado de reacción endotérmica β SC₂ (β silicato bicálcico) en el intervalo de temperatura 520-590°C, y entre 780-860°C Wallastonite (CaSiO₃-Ca[Si₃O₉]).

Los autores mencionados, también apuntan a que la Larnite hidratada (β -Ca₂SiO₄) pierde agua del grupo del hidróxilo a 650°C. En este trabajo, apuntan también a los cambios alotrópicos de los silicatos bicálcicos, esto es que C₂S pasa de la forma gamma a la beta en el intervalo de temperatura de 450°C a 520°C, y de beta a alfa prima entre 775-900°C. Estas transformaciones alotrópicas de los silicatos bicálcicos, sí que tienen efecto en el volumen, pero al no haber variaciones en la composición química, en esta tesis se desestima que influyen en las variaciones de peso registrados en termogravimetría.

En el trabajo de Setién, se hace hincapié en la hidratación de los aluminatos de calcio, y señalan que los principales componentes responsables de la posible resistencia mecánica de las escorias son Mayenite y aluminio tricálcico, AC₃. La hidratación de estos componentes da como resultado hidróxido de aluminio (Al(OH)₃, gibbsite) y otros compuestos, que pierden agua mediante reacciones endotérmicas: el gel CAH pierde agua entre 80-100°C, el CAH10 entre 120-150°C, y el C₄AH_x entre 160-170°C y 180-200°C, C₂AH₈ entre 230-250°C, y la gibbsite Al(OH)₃ entre 270-290°C. La katoita hidrogarnet Ca₃Al₂(OH)₁₂ presenta una deshidratación parcial entre 310-330°C, y se deshidrata completamente entre 650-700°C, y se transforma en calcio mono aluminato (CaAl₂O₄) entre 850-900°C.

En el trabajo de Herrero y otros [62], caracterizando escorias blancas para ser utilizadas en sustitución parcial del cementante en morteros de mampostería, realizaron el análisis termogravimétrico sobre escorias blancas, y entre otros componentes señalaban la deshidratación parcial de la hidrotalcita ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) y Sjögrenite ($Mg_6Fe_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) tenía lugar antes de $300^\circ C$, una segunda deshidratación y descarbonatación de las mismas fases tenía lugar alrededor $540^\circ C$. La tesis doctoral, *Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: Aplicación en catálisis básica* [63], de M^a Ángeles Ocaña Zarceño, muestra entre otros, el termograma de una hidrotalcita sintetizada en laboratorio con una relación $Mg/Al=3$

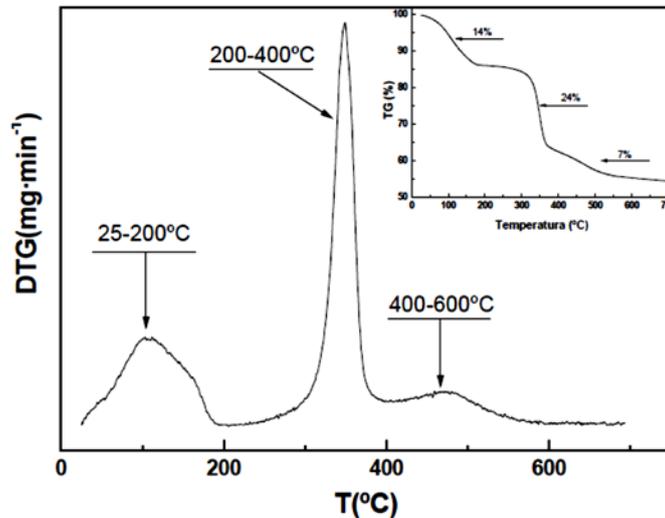


Figura 3.7: Análisis termogravimétrico de un material tipo hidrotalcita de relación $Mg/Al=3$, Fuente [63]

El carbonato de magnesio, presenta el pico principal entre $500-600^\circ C$, en cambio la calcita a temperatura más alta, alrededor de $700-800^\circ C$. Por otro lado, la descomposición de dolomita $CaMg(CO_3)_2$, en atmosferas ricas en CO_2 , se descompone en dos fases, entre $690-800^\circ C$ se descompone en carbonato cálcico y entre $800-850^\circ C$ se descompone la calcita [64]. En cambio, en atmosferas ricas en nitrógeno, el caso de nuestros termogramas, se descompone en una sola fase y a temperaturas más baja [65]. De todos modos, en esta tesis, se evaluará la descomposición de los carbonatos discriminados, esto es, se supondrá que se tienen los carbonatos de magnesio y calcio por separado, y se asignará a cada carbonato la correspondiente disminución de peso en el oportuno rango de temperatura.

La Tabla 3.3, muestra las reacciones de deshidroxilación y descomposición de las fases de magnesio y cal libre analizadas y rango de temperaturas donde tienen lugar los cambios de masa según literatura técnica. Los intervalos escogidos en esta tesis, solapan con la descomposición de otros compuestos. En el primer intervalo temperatura, $280-420^\circ C$, toda la pérdida de peso se ha asignado a la deshidratación de la brucita, pero podíamos estar menospreciando diferentes componentes de aluminatos de calcio hidratados, esto es, tener presencia de $Al(OH)_3$ o de $Ca_3Al_2(OH)_{12}$, y que la bajada de peso sea debido a la deshidratación de esos componentes, junto a la primera deshidratación de las hidrotalcita que perderían 4 moléculas de agua en ese intervalo. En el rango de temperatura que se va asignar a la deshidratación de la portlandita, $420-570^\circ C$, podríamos tener también la deshidratación del gel de hidratación de silicatos bicálcicos, y la deshidroxilación y

descarbonatación de las hidrotalcitas. Por lo contrario, no se estaría registrando la pérdida real de peso debido a la oxidación del hierro. Luego, la elección de los intervalos de temperatura para el análisis se ha realizado bajo el criterio de obtener mayores diferencias de peso y asignarlos a aquellos componentes que se conocen como principales responsables de expansión de escoria.

Tabla 3.3: Reacciones químicas y rango de temperaturas analizadas en los termogramas:

Reacción	Rango de temperatura °C	Temperatura del pico, °C
$Mg(OH)_2 \leftrightarrow MgO + H_2O$	280-420	340-360
$Ca(OH)_2 \leftrightarrow CaO + H_2O$	420-570	425-450
$MgCO_3 \leftrightarrow MgO + CO_2$	570-650	--
$CaCO_3 \leftrightarrow CaO + CO_2$	650-900	--

3.5.1.3 Solubilidad de Ca, Mg, Si, Al y Mn en agua destilada

Para determinar la cantidad o proporción soluble en agua destilada de los elementos mayoritarios, se repite sucesivamente sobre la misma muestra de KOS t0 el procedimiento del ensayo de conformidad de lixiviación. Una muestra representativa de KOS t0, 80gr de masa seca con la granulometría original, junto a 1,6l de agua Mili-Q, con una relación líquido sólido inicial L/S de 20, se colocan en una botella de polietileno de alta densidad HDPE, y se deja en agitación durante 24 horas en el gira-botellas. Transcurrido el periodo, se filtra la solución, se determinan la conductividad y el pH de la solución, y se guarda el lixiviado para ser analizado por ICP-MS. El material sólido de la filtración, se vuelve a colocar en la botella y se le añade agua Mili-Q para alcanzar una relación L/S 20, y se vuelve a repetir el procedimiento. Se realizan ocho ciclos de 24 h, el peso inicial de 80gr al final de los ocho ciclos ha quedado en 68,3gr, la L/S media de los ciclos ha sido 21,71ml/gr, siendo el acumulado de L/S igual a 173,65ml/gr.

3.5.2 Caracterización Mineralógica

3.5.2.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de caracterización no destructiva para el análisis estructural de la materia.

Los fundamentos de la técnica se basan por un lado en que los rayos X son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda del orden de angstroms ($\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Por otro lado, todo cristal adopta una distribución regular de átomos en el espacio. Esta ordenación regular de átomos del cristal se consigue por repetición mediante traslación de la unidad estructural más pequeña, la denominada unidad de celda. El espaciado interplanar de la unidad de celda también es del orden de unos pocos \AA .

Se define como rayo difractado a uno compuesto por rayos dispersos que se refuerzan mutuamente. Por lo tanto, la difracción de rayos X es un fenómeno de dispersión.

Al hacer pasar un rayo X por la materia, los átomos (por ser el radio atómico del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X) dispersan la radiación incidente

en todas las direcciones, y en algunas direcciones estarán completamente en fase (se solapan) y por tanto se refuerzan para formar rayos difractados.

La condición necesaria para que los rayos dispersados por átomos en planos paralelos estén en fase, es decir para que sean difractados, es que la diferencia de fase sea igual a un número entero n de longitudes de onda, es decir $n\lambda = 2d\sin \theta$. Esta relación se conoce con el nombre de Ley de Bragg.

La ley de Bragg relaciona la dirección de propagación del haz difractado (ángulos θ), el espaciado interplanar (d) de la estructura cristalina y la longitud de onda λ . Estos datos están tabulados para una serie de cristales conocidos y se recogen en la base de datos Powder Diffraction File (PDF).

La selección de la fuente de rayos X para llevar a cabo la difracción es dependiente del material que se analice. Normalmente la radiación de Cobre es la utilizada en todos los estudios, no obstante, en muestras que contienen altos niveles de Cr, Mn, Fe o Co, otras fuentes de radiación son una mejor opción. En el caso de las muestras de escoria (de horno de arco eléctrico) al tener cantidades superiores al 20% en peso de hierro, y utilizar una fuente de Cobre se generará radiación lo cual dificulta y es fuente de errores en el análisis, lo que puede generar pérdida de información del espectro de difracción. Debido a lo anterior en este estudio se ha utilizado una fuente de radiación de Molibdeno.

Los datos de difracción de rayos-X de polvo usando radiación MoK 1 (0.70932\AA) se realizaron en los Servicios Centralizados de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga usando un difractómetro Bruker, modelo D8 Advance que consta de cargador de muestras automático y portamuestras giratorio. Las medidas se han realizado en transmisión con las muestras depositadas entre dos láminas de kapton. En el camino del haz incidente el sistema óptico de este equipo consta de un monocromador Johanson primario que hace que la radiación que llega a la muestra sea monocromática. El sistema de detección consiste en un Lynxeye, con la longitud activa abierta a 3.5° . Las medidas se realizaron de $3,5^\circ$ a 35° (2θ) durante 1h. El tubo trabajó a 50 kV y 50 Ma y la muestra se giró a 10 rpm durante la medida con objeto de aumentar la estadística de partículas.

3.5.2.2 Microscopía electrónica de barrido SEM-EDS

Para el estudio de las muestras por SEM-EDS del presente apartado se emplea un microscopio electrónico de barrido ESEM Quanta 200 FEI, XTE 325/D8395. Con este equipo se han podido realizar análisis de composición, diferentes elementos y sus proporciones relativas, como también determinar la morfología los compuestos. Las condiciones de operación fueron en bajo vacío y un voltaje entre 10 y 30 kV y diferentes grados de magnificación.

3.5.2.3 Microsonda electrónica de barrido, EPMA

La técnica por microsonda electrónica de barrido (EPMA) es no destructiva y aporta información cualitativa y cuantitativa en análisis elemental para volúmenes micrométricos ($3\mu\text{m}^3$) en la superficie de los materiales. La idea es bombardear un fino haz de electrones dirigido sobre una muestra con el fin de medir la longitud de onda e intensidad de los rayos

X característicos emitidos, así como las intensidades de los electrones secundarios y electrones retro-dispersados. Los rayos X, de cada elemento, generados en la muestra son detectados por espectrómetros y, por lo tanto, un análisis cuantitativo es posible, si se conocen las intensidades de los estándares (elementos puros).

Para obtener superficie plana de análisis, las partículas que han sido ensayadas han sido previamente embutidas en resina, cortadas y pulidas según procedimiento explicado en el apartado de materiales del capítulo dos.

El equipo utilizado ha sido Microsonda Cameca SX-50 (cuatro espectrómetros WDS y un EDS)/Microsonda JEOL JXA-8230 (cinco espectrómetros WDS y un EDS).

3.6 Resultados y discusión

3.6.1 Caracterización Química

3.6.1.1 Cal libre EN 1744-1 ($CaO + Ca(OH)_2$ % en peso)

En la Tabla 3.4 y Figura 3.8 se muestran los contenidos de cal libre determinados según ensayo normalizado UNE-EN 1744-1 [17]. Se han determinado los contenidos de las muestras completas KOS t0 y KOS t18, las correspondientes fracciones (KOS t0 0/4, 4/11,2, 11,2/25; KOS t18 0/4, 4/11,2, 11,2/25), antes y después del ensayo de expansión a vapor.

Tabla 3.4: Contenido de cal libre (%peso) según ensayo de la norma UNE-EN 1744-1 [17]

		CaO libre % en peso	Desv. Estd.
Fr 0/25	KOS t0	0,60%	0,028%
	KOS t0 AE	0,59%	0,100%
	KOS t18	0,22%	0,005%
	KOS t18 AE	0,20%	0,022%
	KOS Cilindro	0,22%	0,019%
	KOS Cilindro AE	0,23%	0,025%
Fr 0/4	KOS t0	0,44%	0,277%
	KOS t0 AE	0,38%	0,013%
	KOS t18	0,25%	0,001%
	KOS t18 AE	0,13%	0,021%
Fr 4/11,2	KOS t0	0,41%	0,274%
	KOS t0 AE	0,36%	0,068%
	KOS t18	0,23%	0,072%
	KOS t18 AE	0,11%	0,010%
Fr 11,2/25	KOS t0	0,08%	0,071%
	KOS t0 AE	0,28%	0,155%
	KOS t18	0,22%	0,019%
	KOS t18 AE	0,11%	0,005%

Los contenidos de cal libre son bajos, el más alto es 0,6% en la muestra fresca KOS t0 0/25. Además, la desviación estándar de los resultados es alta en algunas muestras, como es el caso de las muestras KOS t0 0/4, KOS t0 4/11,2 donde la desviación es superior al 60% del valor medio, la desviación típica en la muestra KOS t0 11,2/25 ronda 89% del valor medio. Esto puede ser debido a que en el procedimiento del método de cal libre por compleximetría, la última valoración se debe hacer por un equipo de valoración fotoeléctrico. En los ensayos realizados en esta tesis, a falta del equipo de valoración, la valoración se realiza manualmente, lo que puede generar una dispersión entre los valores obtenidos.

En cuanto al contenido de cal en función de la fracción o el tamaño de partícula, se puede decir que la fracción fina KOS 0/4mm es la que contiene más cal libre, seguida por la fracción siguiente KOS 4/11,2 y la fracción que menos cal libre presenta es la gruesa, ver Figura 3.8. La muestra KOS t0 0/25mm presenta más cantidad de cal libre que sus subfracciones, en cambio en las muestras de KOS t18, en las fracciones 0/4 y 4/11,2mm hay el doble de cal libre que en el todo uno, KOS t18 0/25mm.

La maduración o el envejecido apilado a la intemperie parece tener efecto en el contenido de cal libre, ya que, en todas las fracciones, salvo la fracción gruesa 11,2/25, la muestra KOS t18 contiene menos cal libre que la muestra fresca KOS t0. Incluso la muestra KOS Cilindro, que es una muestra de KOS envejecida durante 10 meses apilada a la intemperie cubierta con un geotextil, contiene parecida cantidad de cal libre que la muestra envejecida en bidones durante 18 meses, KOS t18. Esto último, nos lleva a que las condiciones de maduración de KOS en bidones cerrados son similares a las condiciones en la intemperie en relación a la hidratación de la cal.

El contenido de cal libre no varía mucho después de haber estado en contacto con vapor de agua en el ensayo de expansión recogido en la norma UNE-EN 1744-1, la máxima variación ha sido de 0,12% para las muestras KOS t18 0/4 y KOS t18 4/11,2 y sus respectivas muestras ensayadas a expansión.

El contenido de cal libre da como resultado el contenido de CaO y Ca(OH)₂ en la muestra. Si la única fase hidratable de donde proviene la portlandita en la escoria es CaO, se tiene que el contenido de cal libre antes y después del ensayo de expansión no varía, o es menor debido a la carbonatación. En cambio, las muestras KOS t0 11,2/25 y KOS Cilindro después de haber sido ensayadas a expansión presentan mayor contenido de cal libre que las respectivas muestras sin ensayar, luego en el caso de estas muestras, en el ensayo de expansión ha habido una fuente que ha contribuido en la generación de CaO y/o Ca(OH)₂.

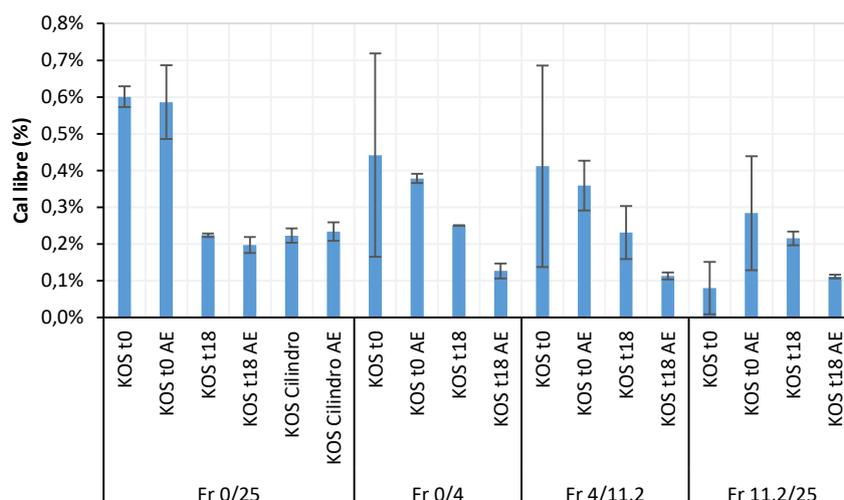


Figura 3.8: Contenido de cal libre (%peso) según ensayo de la norma UNE-EN 1744-1 [17]

3.6.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

El objetivo principal de realizar termogravimetría sobre las diferentes muestras de KOS, es conocer la cantidad de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) presente en la muestra y excluir ésta cantidad del resultado obtenido en el ensayo normalizado de cal libre obtenido según norma UNE-EN 1744-1 [17]. Este último ensayo da como resultados la cantidad de CaO y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente en la muestra. Realizando ambos ensayos sobre la misma muestra se persigue analizar la evolución de la cal en forma de óxido de cal, CaO , con la maduración del material.

Por otro lado, mediante TGA se conoce la cantidad de Brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, y los diferentes carbonatos, que son también productos de interés en el estudio del envejecimiento de la escoria. Cabe recordar que no hay método normalizado para determinar el contenido de Periclusa (MgO) en las escorias, otro componente potencialmente presente en las escorias, y su hidratación puede provocar expansión en el material. Luego, con ésta técnica podríamos ver la evolución de la fase hidratada, la Brucita, con el envejecimiento.

A continuación, se realiza el estudio de todos los termogramas obtenidos. La Tabla 3.4, del apartado de metodología, recoge en intervalo de temperatura asignado a la descomposición de cada compuesto de interés: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 , CaCO_3 . La pérdida de peso asignadas a cada componente puede no ser del todo exacta. Tal como se ha mencionado en metodología de TGA, la transformación de las fases de hierro y el solapamiento de rangos de temperatura de descomposición de otros compuestos (CHS, hidrotalcita, etc.) con los de portlandita, brucita y los correspondientes carbonatos pueden llevar a sobre/subestimar la cantidad de cada fase. Se analizan los resultados por tiempo de maduración, KOS t0 y KOS t18.

Por otro lado, comparando estas cantidades en las diferentes muestras antes y después del ensayo de expansión, tendremos los cambios que el vapor y la temperatura de 100°C provoca en el material, para conocer las posibles causas de expansión en las escorias.

En la interpretación y comparación de las cuantías obtenidas en termogravimetría, hay que tener en cuenta que pueden no ser muy fiables por la complejidad y heterogeneidad mineralógica de las escorias, que hacen que los termogramas sean igual de complejos, provocando incertidumbre a la hora de asignar las variaciones de peso.

Las muestras analizadas por esta técnica han sido las recogidas en Tabla 3.5:

Tabla 3.5: Muestras analizadas por termogravimetría:

KOS t0	KOS t18
KOS t0 0/25	KOS t18 0/25
KOS t0 0/4	KOS t18 0/4
KOS t0 4/11,2	KOS t18 4/11,2
KOS t0 11,2/25	KOS t18 11,2/25
KOS t0 0/25 AE	KOS t18 0/25 AE
KOS t0 0/4 AE	KOS t18 0/4 AE
KOS t0 4/11,2 AE	KOS t18 4/11,2 AE
KOS t0 11,2/25 AE	KOS t18 11,2/25 AE

3.6.1.2.1 Análisis por TGA de las muestras KOS t0

Las Figura 3.9 y Figura 3.10 recogen los termogramas (la variación de peso (expresado en %) respecto aumento de temperatura y la curva de entalpía, DSC) de KOS t0 y KOS t0 AE (muestras ensayadas a expansión a vapor), del todo uno 0/25mm y las subfracciones estudiadas 0/4, 4/11,2 y 11,2/25mm.

Como se puede observar las curvas son parecidas entre todas las fracciones a igualdad de muestra (KOS t0 y KOS t0 AE) esto es, las variaciones en peso que presentan las cuatro fracciones presentan el mismo patrón en las muestras frescas y después de ser ensayadas a expansión. En cuanto a la entalpía, indicar que hasta alcanzar la temperatura de 400°C, se dan reacciones de exotérmica, ligero aumento de temperatura de las muestras, y a partir de ahí, hay un descenso de temperatura mucho más acusada, debido a reacciones endotérmicas que se han podido dar en las muestras.

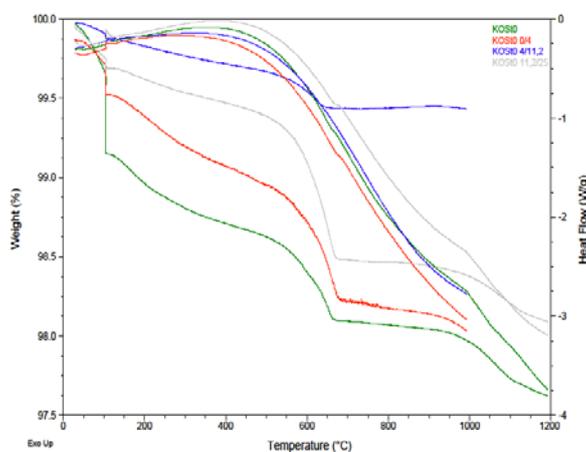


Figura 3.9: Termogramas (Curvas: TG% y DSC) de KOS t0, la fracción todo uno 0/25mm y fr 0/4, 4/11,2 y 11,2/25

En los resultados de termogravimetría de KOS t0, en la fracción todo uno y las tres subfracciones por separado, hay disminución de peso en todo el rango. La muestra que más pérdida de peso presenta es la fracción 0/25mm, seguida por la fracción fina 0/4mm, después la fracción más gruesa 11,2/25, y la que menos la fracción 4/11,2mm.

Se debe observar que KOS t0 0/25 pierde casi la mitad de peso en el rango de temperatura de 100°C, cuando se ha tenido el ensayo a modo de isoterma para el efectivo secado de la muestra, para hacer evaporar la humedad de la muestra y del agua absorbida intermolecular, ver Figura 3.9. Este cambio corresponde al pico exotérmico de la curva de entalpía (Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC).

Fijándonos en las derivadas de los termogramas de KOS t0 y sus fracciones (ver figuras Figura 3.11, Figura 3.12, Figura 3.13 y Figura 3.14), se diferencian dos picos relevantes, el inicial a los 100°C, y el siguiente alrededor de 600°C. El primer pico, tal como se ha mencionado es asignable a la humedad de las muestras, y el segundo es asignable a diferentes carbonatos.

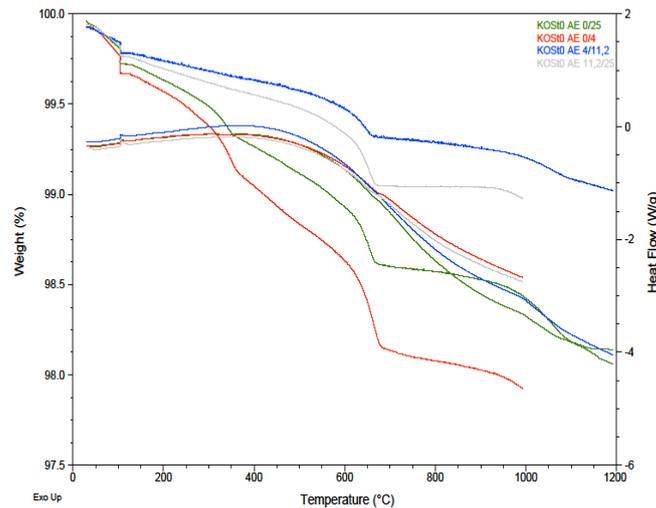


Figura 3.10: Termogramas (Curvas: TG% y DSC) de KOS t0 AE, la fracción todo uno 0/25mm y fr 0/4, 4/11,2 y 11,2/25

En los termogramas de KOS t0 AE (Figura 3.10), en general son similares a los anteriores de KOS t0, las muestras pierden menos peso a 100°C y la diferencia más grande radica en que entre 300-350°C en las muestras KOS t0 0/25 y 0/4mm AE aparece un nuevo pico muy bien marcado en la derivada de TG%, ver figuras Figura 3.11 y Figura 3.12. Ésta marcada bajada de peso, se lo asignamos a presencia de brucita ($Mg(OH)_2$). Luego, en el ensayo de expansión la cantidad de Brucita ha incrementado. Esto indica que el óxido de magnesio u otros componentes que contienen Mg se han hidratado en el ensayo de expansión a vapor dando como resultado hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$). En la muestra KOS t0 4/11,2 AE hay un pico entre 450-500°C (Figura 3.13), debido a la temperatura que aparece, se asigna a la descomposición de la portlandita.

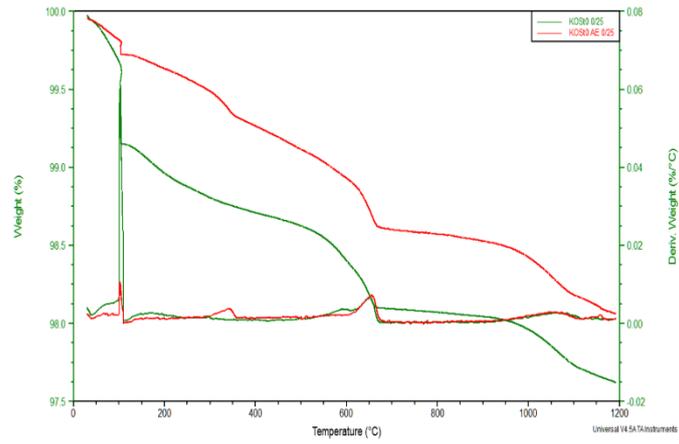


Figura 3.11: Termogramas de KOS t0 0/25 y KOS t0 0/25 AE

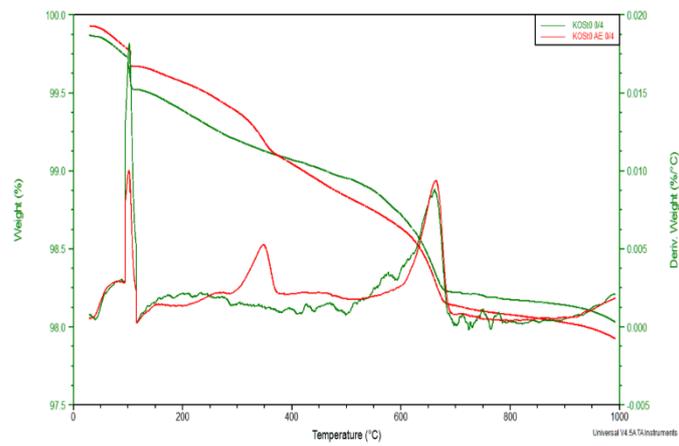


Figura 3.12: Termogramas de KOS t0 0/4 y KOS t0 0/4 AE

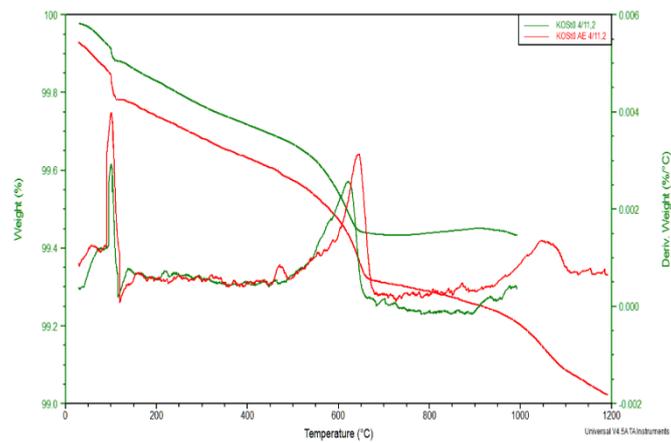


Figura 3.13: Termogramas de KOS t0 4/11,2 y KOS t0 4/11,2 AE

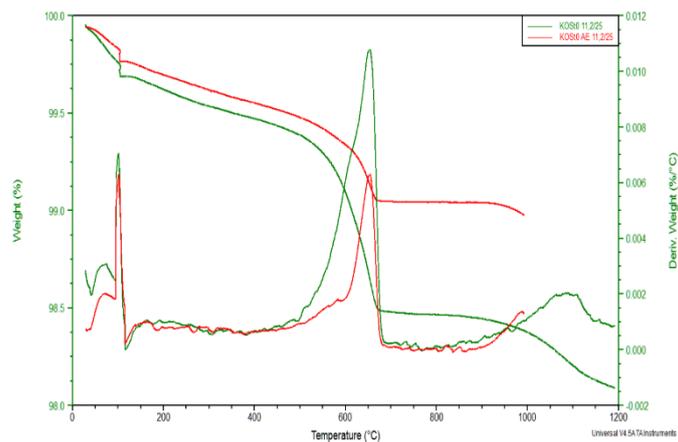


Figura 3.14: Termogramas de KOS t0 11,2/25 y KOS t0 11,2/25 AE

3.6.1.2.2 Análisis por TGA de las muestras KOS t18

Respecto a los termogramas de KOS t18 antes y después del ensayo de expansión, ver Figura 3.15 y Figura 3.16, en general presentan menor caída de peso que en las muestras KOS t0, además todas las muestras presentan aumento de peso a partir de 650°C, incluso con incremento de peso a partir de 350°C. Las bajadas de peso en las muestras KOS t18 y todas sus fracciones, son suaves, presentan un salto acusado entre 500-650°C, además de la pérdida de agua inicial.

En las muestras de KOS t18 AE, muestras después de haber sido ensayadas a expansión, las fracciones todo uno y la fina (0/4mm) presentan una bajada bien marcada alrededor de 350°C, menos acusada en la muestra KOS t18 AE 11,2/25.

Por otro lado, las curvas DSC casi no muestran incremento de temperatura hasta 400°C, menos que las de KOS t0, a esta temperatura de 400°C comienza a bajar la entalpia, señalando reacciones endotérmicas.

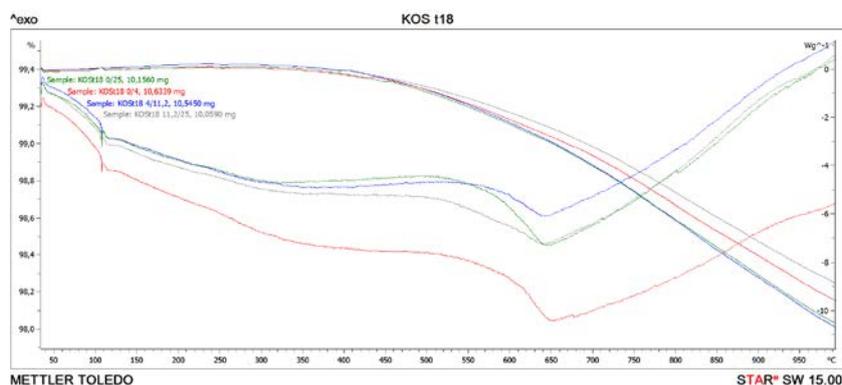


Figura 3.15: Termogramas (Curvas: TG% y DSC) de KOS t18, la fracción todo uno 0/25mm y fr 0/4, 4/11,2 y 11,2/25

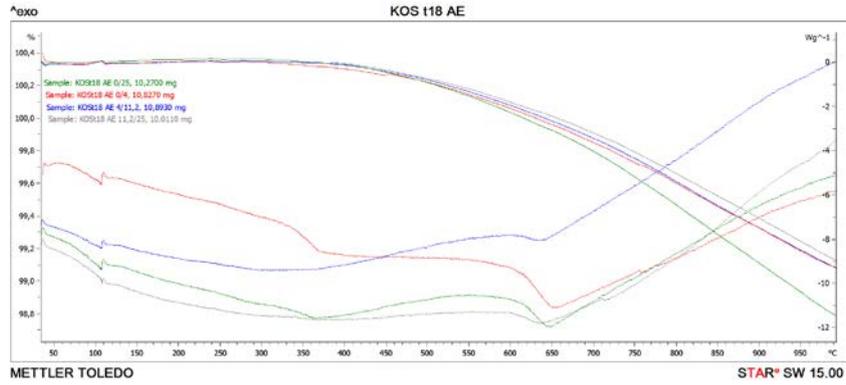


Figura 3.16: Termogramas (Curvas: TG% y DSC) de KOS t18 AE, la fracción todo uno 0/25mm y fr 0/4, 4/11,2 y 11,2/25

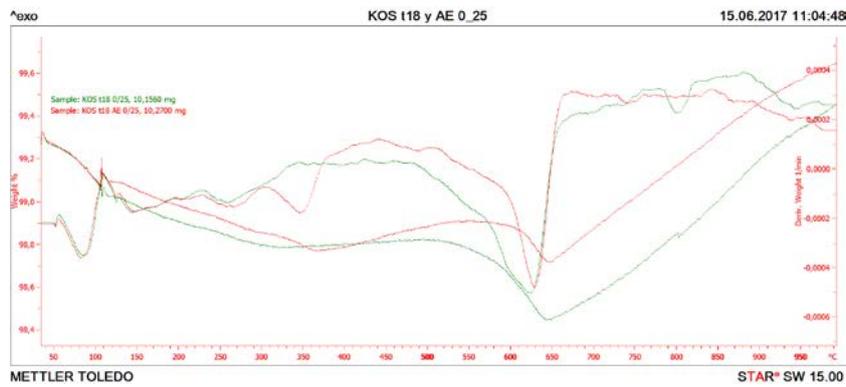


Figura 3.17: Termogramas de KOS t18 0/25 y KOS t18 0/25 AE

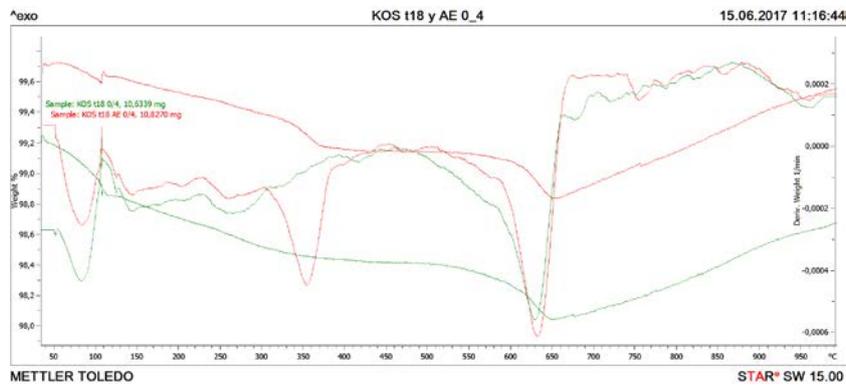


Figura 3.18: Termogramas de KOS t18 0/4 y KOS t18 0/4 AE

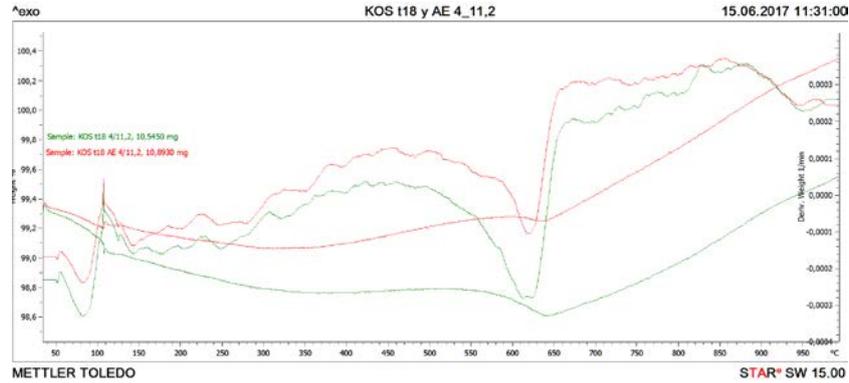


Figura 3.19: Termogramas de KOS t18 4/11,2 y KOS t18 4/11,2 AE

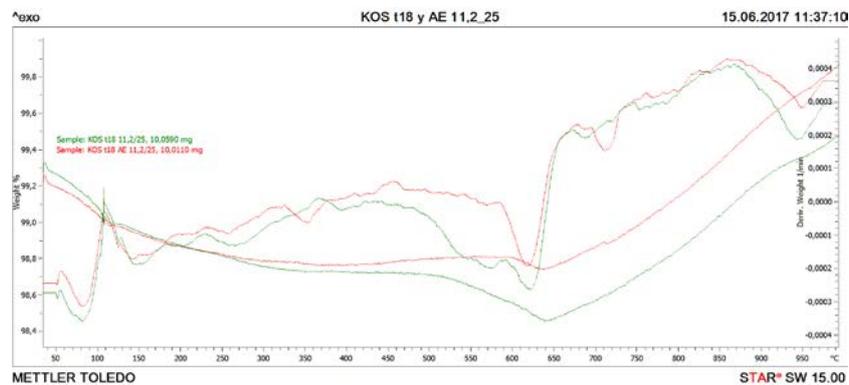


Figura 3.20: Termogramas de KOS t18 11,2/25 y KOS t18 11,2/25 AE

La Figura 3.21 muestra los contenidos de cal libre obtenidos según el ensayo recogido en la norma UNE-EN 1744-1 [17] y los contenidos de portlandita obtenidos en los ensayos de TGA, todos los contenidos expresados en forma de CaO en porcentaje en peso.

En las diferentes fracciones de KOS t0, los contenidos de portlandita obtenidos en TGA, son más altos que los obtenidos en el ensayo de cal libre, salvo en las muestras antes y después de ensayo de expansión de la fracción 4/11,2mm. Es posible, que el intervalo de temperatura (420-570°C) donde se han registrado las diferencias de peso en termogravimetría, y asignado a la descomposición del hidróxido de calcio haya sido demasiado extenso, y esto hace que la cantidad de portlandita sea superior a la computada en el ensayo de cal libre. De todos modos, analizando las muestras de KOS t0 antes y después del ensayo de expansión, se ha visto que la cantidad de portlandita aumenta con el ensayo salvo en la fracción gruesa. Sin embargo, en el método de cal libre estas cantidades disminuyen, salvo en la excepción de la fracción gruesa. Este último comportamiento, hace pensar que hay fases solubles o hidratables de cal en el material, que no son extraídos por el método de cal libre.

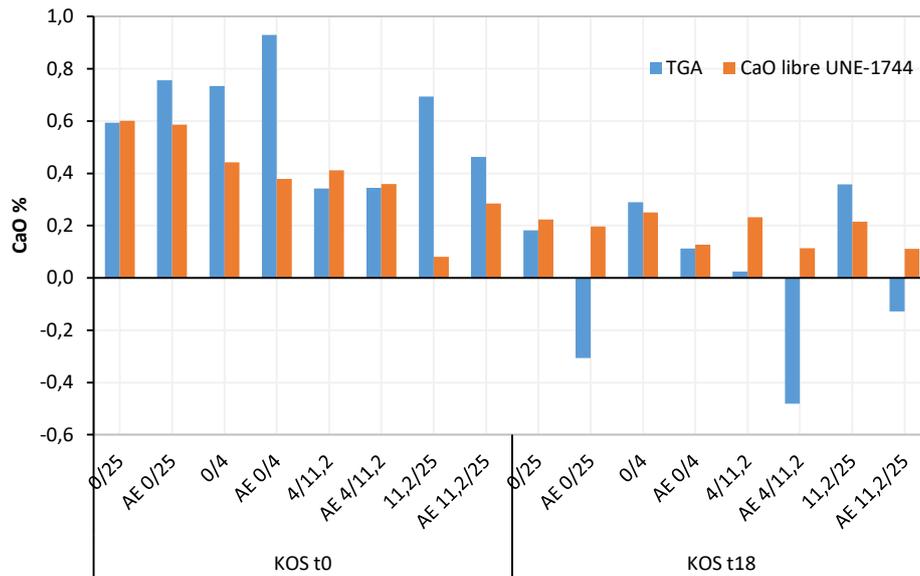


Figura 3.21: Comparación de contenido de cal libre según ensayo UNE-EN 1744-1 [17] y cantidad de portlandita detectada en termogravimetría.

Las figuras Figura 3.22 y Figura 3.23 recogen los contenidos de los productos hidratados y carbonatados de CaO y MgO expresados en forma de CaO y MgO (% en peso) respectivamente; obtenidos por estequiometría a partir de la reducción de peso en TGA, de las diferentes muestras KOS t0, antes y después del ensayo de expansión.

El efecto que provoca el ensayo de expansión a vapor, principalmente lo observamos en el incremento de la fase hidratada de magnesio, es decir aumenta la cantidad de Brucita, en todas las fracciones analizadas.

El incremento de portlandita no es tan acusada, aunque en las fracciones todo uno y 0/4 hay un ligero incremento, en la fracción 4/11,2mm se ha mantenido, y en la fracción más gruesa (11,2/25mm) ha disminuido la cantidad de portlandita registrada en termogravimetría. Hay que mencionar que estas dos fracciones más gruesas en el ensayo de expansión se ensayan rellenando los huecos de las fracciones por debajo de las mismas con árido de granítico, se explica en detalle en el apartado de metodología del capítulo de Expansión. Luego, para obtener una muestra para termogravimetría de estas fracciones gruesas después del ensayo de expansión, una submuestra de la fracción correspondiente se expone a vapor en el equipo de expansión durante el periodo que ha durado el ensayo. El no estar compactado, puede haber provocado mayor acceso de H₂O y CO₂ a la muestra, y haber envejecido más, y en vez de tener portlandita se tenga la fase carbonatada.

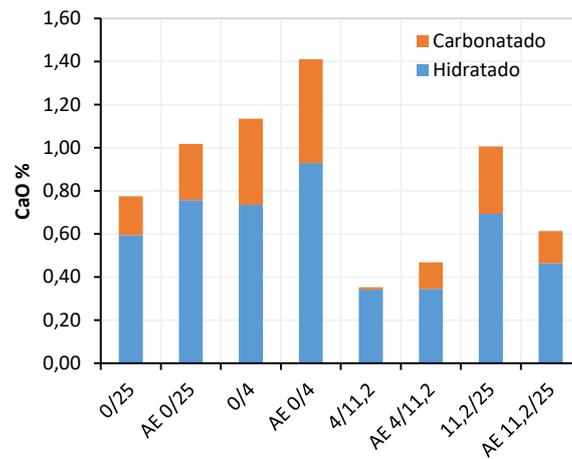


Figura 3.22: Contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 obtenidos en termogravimetría de las diferentes fracciones de KOS t0 antes y después del ensayo de expansión, expresado en forma de CaO en % en peso.

Los carbonatos de calcio aumentan en KOS t0 en el ensayo de expansión, ver Figura 3.22, salvo en la fracción gruesa, que al haber menos portlandita que en la muestra antes de ensayar y por el procedimiento de obtención de la muestra, era de esperar que fuera la fracción que mayor aumento de carbonatos de calcio presentara. Es despreciable la disminución de los carbonatos de magnesio salvo en la fracción gruesa, donde hay mayor disminución de magnesita. La disminución de portlandita y ambos carbonatados sobre la muestra KOS t0 11,2/25 AE, hace sospechar que en el ensayo de TGA sobre esta muestra ha habido oxidación de fases de hierro que ha impedido registrar la correcta disminución de peso debido a la descomposición de fases.

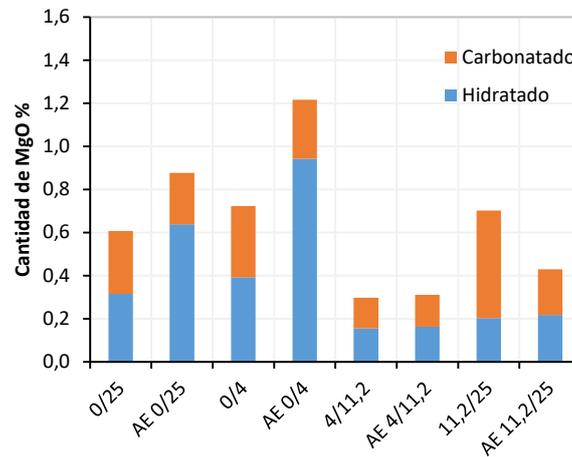


Figura 3.23: Contenido de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y MgCO_3 obtenidos en termogravimetría de las diferentes fracciones de KOS t0 antes y después del ensayo de expansión, expresado en forma de MgO en % en peso.

Atendiendo a estos resultados, las formas hidratadas de CaO y MgO en KOS t0, aumentan en el ensayo de expansión, obteniendo el mayor incremento en las fases hidratadas de magnesio. La cantidad de carbonato de calcio, calcita, aumenta con el ensayo de expansión,

en cambio la cantidad de magnesita disminuye. En la fracción gruesa disminuye la cantidad de portlandita y los dos carbonatos, con lo que deja entre ver la fiabilidad del ensayo de TGA sobre dicha muestra.

Debido al solapamiento del rango de temperatura tomado para la descomposición de portlandita, en este trabajo (420-570°C), con el rango de temperatura de oxidación de fases de hierro (a partir de 400°C en muestras de KOS t8, ver Figura 3.17), se piensa que no es muy correcto comparar el contenido de cal libre obtenido por el método de UNE-EN 1744-1 y la cantidad de portlandita por TGA sobre las muestras de KOS t18. Por el mismo motivo, tampoco es lógico obtener las cantidades de productos hidratados y carbonatados de CaO y MgO partiendo de los resultados de TGA en las muestras de KOS t18.

3.6.1.3 Solubilidad de Ca, Mg, Si, Al y Mn en agua destilada

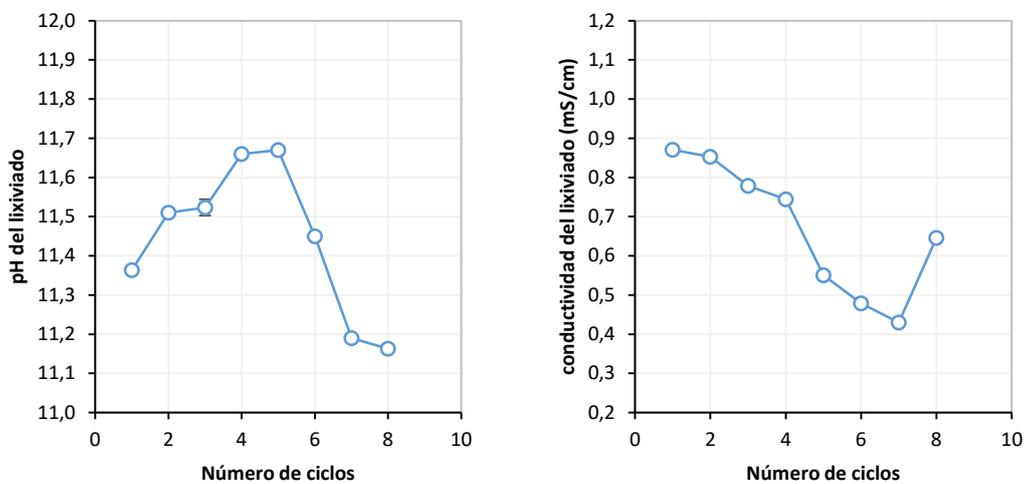
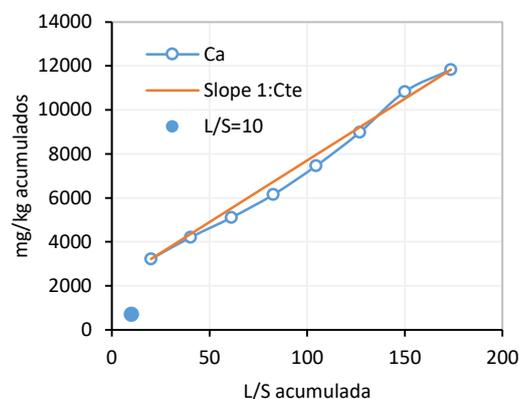


Figura 3.24: Valores de pH y Conductividad (mS/cm) de los 8 ciclos

La Figura 3.24 muestra el pH y conductividad de los lixiviados de cada ciclo en el procedimiento repetitivo de extracción de cal soluble en agua. El pH prácticamente se ha mantenido en los 8 ciclos consecutivos, en promedio la solución después de 24 horas en agitación presentaba un pH de 11,44. La conductividad va disminuyendo con los ciclos, salvo el incremento en el octavo ciclo, luego es de esperar menor concentración de iones en solución.



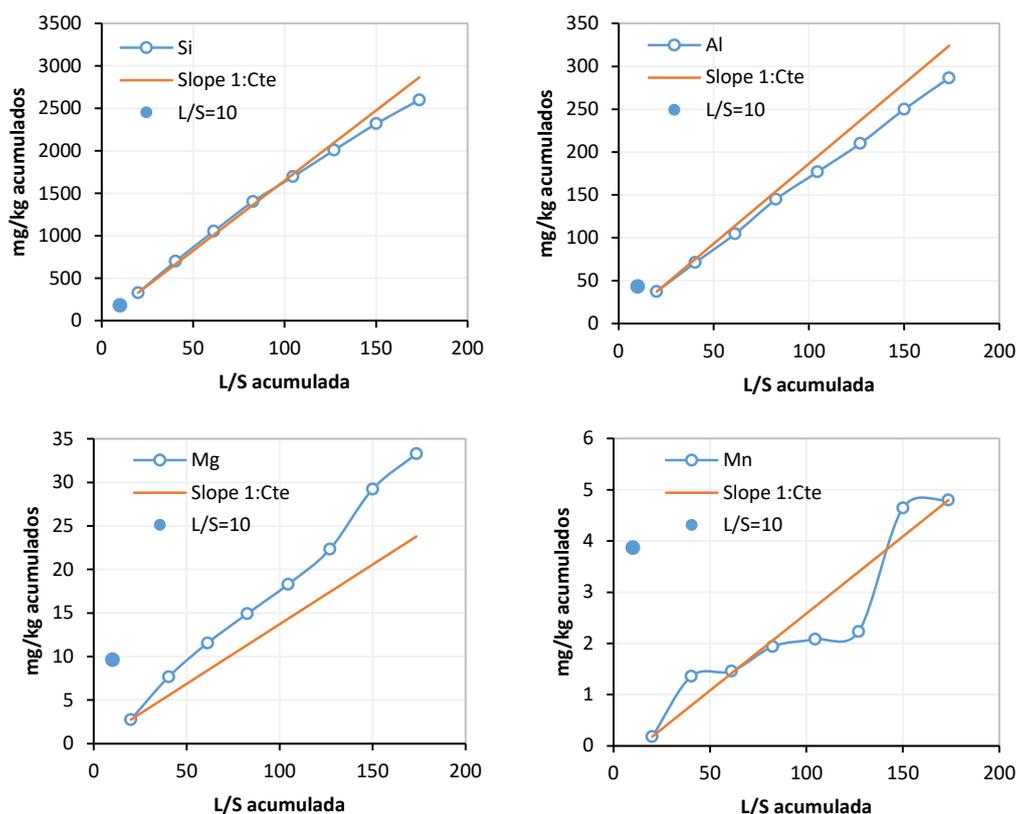


Figura 3.25: Liberaciones acumuladas de Ca, Si, Al, Mg y Mn en los 8 ciclos

La Figura 3.25 muestra las liberaciones acumuladas de la muestra KOS t0 en los 8 ciclos consecutivos. Recordar que la relación L/S media de los ocho ciclos ha sido 21,71L/kg. En las gráficas, con la idea de dar una orden de magnitud, se han representado las cantidades lixiviadas en el ensayo de lixiviación de conformidad, la diferencia entre el experimento realizado y el ensayo de conformidad radica en la relación L/S, que en el ensayo normalizado es igual a 10. Por otro lado, se ha graficado una recta de pendiente constante, donde la pendiente es precisamente la concentración del elemento en el primer ciclo. Esta recta nos sirve de apoyo, para ver si la liberación ha sido constante, ha ido incrementando o ha disminuido en alguna fracción.

La liberación de Ca, en la primera fracción ha estado un orden de magnitud por encima del resto, y además la concentración de Ca con una relación L/S=20 ha sido 2,27 veces la concentración de Ca con una L/S=10, luego parece que el producto de solubilidad está jugando su papel, es decir la solución está sobre saturada de Ca con L/S=10. En el resto de las fracciones ha liberado cantidades muy parecidas. Podemos decir que la liberación inicial ha sido muy alta respecto a las otras, es como si el material se hubiera lavado de Ca, en cambio comparando la curva de liberaciones acumuladas con la recta, si parece que haya habido disolución de cal en los sucesivos ciclos.

En el caso de Si y Al, parece que hayan sido disueltas de la matriz constantemente, y al final del proceso hay una disminución de los elementos. En estos casos, las cantidades de Si liberadas en conformidad están de acuerdo a las liberadas en este proceso, esto es, con una

L/S de 20, la concentración de Si ha sido 0,90 veces más que con L/S=10. En el caso de Al, su concentración con L/S= 20 ha sido menos que la mitad (*0,43) que la concentración a menor relación líquido sólido, L/S=10.

En el caso de la liberación de Mg en los 8 ciclos parece que es por disolución porque las fracciones intermedias liberan poco más que la primera, pero cantidades similares entre los ciclos. En la séptima fracción hay un incremento lento de Mg, como en el caso de Ca. En el caso de Mg y Mn, las liberaciones en L/S=10 han estado por encima de L/S=20.

La Tabla 3.6 recoge las cantidades liberadas acumuladas mediante este procedimiento, expresados en forma de óxidos en % en peso de la muestra ensayada. Si nos fijamos en la columna de CaO%, con una relación líquido sólido acumulada de L/S=40,32, se han liberado 0,59% de CaO. El máximo de cal libre que hemos obtenido según el método de compleximetría recogido en la norma UNE-EN 1744-1 [17] ha sido 0,60% de CaO en la muestra KOS t0 0/25, que es la misma que la ensayada en este experimento. Al final, se han liberado 1,65% CaO. Luego, es posible que se hayan disuelto parte de los silicatos, o fases solubles de cal, que en el ensayo de cal libre no se disuelven.

Tabla 3.6: Liberaciones acumuladas en los 8 ciclos de los elementos mayoritarios expresadas en % de óxidos en peso de material

L/S	CaO%	SiO2%	Al ₂ O ₃ %	MgO%	MnO%
20,00	0,45%	0,07%	0,01%	0,000%	0,00002%
40,32	0,59%	0,15%	0,03%	0,001%	0,00018%
61,24	0,72%	0,23%	0,04%	0,002%	0,00019%
82,65	0,86%	0,30%	0,05%	0,002%	0,00025%
104,56	1,04%	0,36%	0,07%	0,003%	0,00027%
127,02	1,26%	0,43%	0,08%	0,004%	0,00029%
150,03	1,51%	0,50%	0,09%	0,005%	0,00060%
173,65	1,65%	0,56%	0,11%	0,006%	0,00062%

La Tabla 3.7 muestra las cantidades liberadas en los 8 ciclos respecto al contenido total de cada óxido en fluorescencia de rayos X, FRX. Como se puede apreciar, casi el 7% de la cal que contiene ha sido liberada, así como el 5% de sílice y 1% de aluminio. Esto quiere decir, que el 7%, 5% y 1% de cal, sílice y aluminio se encuentran en fases solubles en agua. Por otro lado, si adoptamos la hipótesis de que las únicas fases susceptibles de ocasionar expansión son los óxidos de cal y magnesio, en difracción de rayos X, deberíamos encontrar cal libre en forma de Lime.

Tabla 3.7: Liberación acumulada en los 8 ciclos de los elementos mayoritarios expresadas en % de óxidos respecto al correspondiente contenido en FRX

	CaO (%)	SiO2%	Al ₂ O ₃ %	MgO%	MnO%
FRX	24,39%	11,64%	9,13%	4,12%	5,52%
Liberada	6,79%	4,78%	1,19%	0,13%	0,01%

3.6.2 Caracterización Mineralógica

3.6.2.1 Difracción de Rayos X

Existen una serie de problemas para realizar una identificación precisa de las diferentes fases presentes en la escoria negra, esto es debido a la dificultad de asignar una estructura cristalina concreta a cada fase, ya que estas fases pueden formar soluciones sólidas y al mismo tiempo pueden presentar sustitución de átomos. Adicionalmente, las diferentes fases (compuestos) pueden estar en forma cristalina y amorfa. También se debe tener en cuenta el elevado contenido de materia amorfa presente en la escoria, el cual se muestra como la fracción no difractante en forma de banda difusa en diferentes rangos del ángulo 2θ .

La presencia de diferentes elementos (Mn, Mg, Al, Ca, Si, Fe) en cantidades variables en la escoria, complica notablemente el sistema para su posible identificación. Los puntos anteriores están en relación a la composición química, pero la composición mineralógica también depende de los procesos de enfriamiento o envejecimiento de la escoria. Por lo tanto, se debe tener en cuenta la velocidad de enfriamiento de la misma, y que esta velocidad no es la misma en todas las coladas, ni en toda la masa de una misma colada, generándose un material heterogéneo.

En la Figura 3.26 se presenta el espectro de difracción de la escoria KOS t0, en el cual se han detallado algunas zonas para clarificar la dificultad al interpretar y determinar las posibles fases presentes en la muestra.

Como primer aspecto relevante se tiene que mencionar la presencia de un fondo relativamente grande en todo espectro, lo que nos indica la presencia de materia amorfa. La cantidad de este amorfo en la escoria negra se ha determinado en otros trabajos [66], por medio del método Rietveld, y se han obtenido valores que pueden estar entre el 45% al 50%. Esto es de gran importancia, ya que muchos de los compuestos pueden estar en esta fase. Se sabe que algunos componentes, tales como SiO_2 , B_2O_3 , MnO , MgO , Na_2O y FeO , presentes en las escorias promueven la formación de la fase amorfa, mientras otros, CaO , CaF_2 , promueven la formación de fases cristalinas [67].

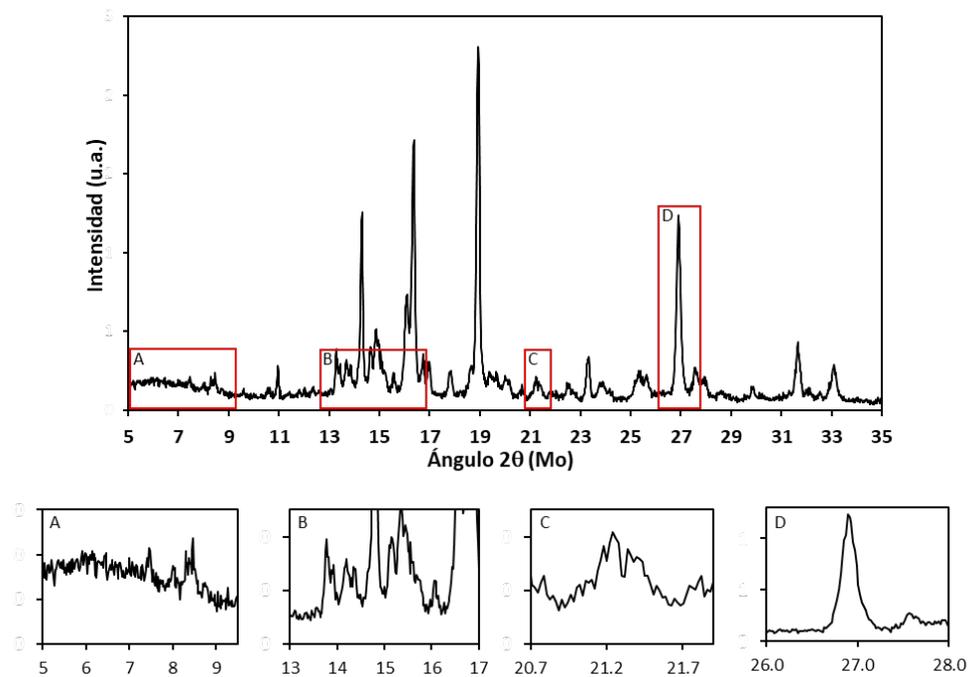


Figura 3.26: Esquema de las diferentes partes del espectro de difracción de la muestra KOS t0

Adicionalmente a la fase amorfa se pueden destacar otros aspectos del espectro de difracción de la muestra:

- Punto A: altura del fondo debido a la presencia de mayor cantidad de material amorfo.
- Punto B: aparición de fases cristalinas desde un fondo, generado por la materia amorfa, de gran altura, lo que posiblemente puede generar solapamiento de fases.
- Punto C: aparición de fases de bajo grado de cristalinidad y poca cantidad de la fase mineral.
- Punto D: mayor amplitud de picos, los cuales puede estar asociados a la incorporación o intercambio de átomos, lo que genera una tensión dentro de la propia estructura.

La interpretación de las muestras de escoria se realiza teniendo en cuenta la composición química de las mismas y las posibles fases presentes en el diagrama ternario mostrado en la Figura 3.2. En la Figura 3.27 se muestra el espectro de difracción de la muestra KOS t0 interpretada, en la cual se han determinado 18 fases cristalinas, muchas de ellas, igualmente, determinadas por SEM y EPMA en los correspondientes apartados de este capítulo. Para la interpretación se han utilizado los cinco picos principales de difracción de cada fase.

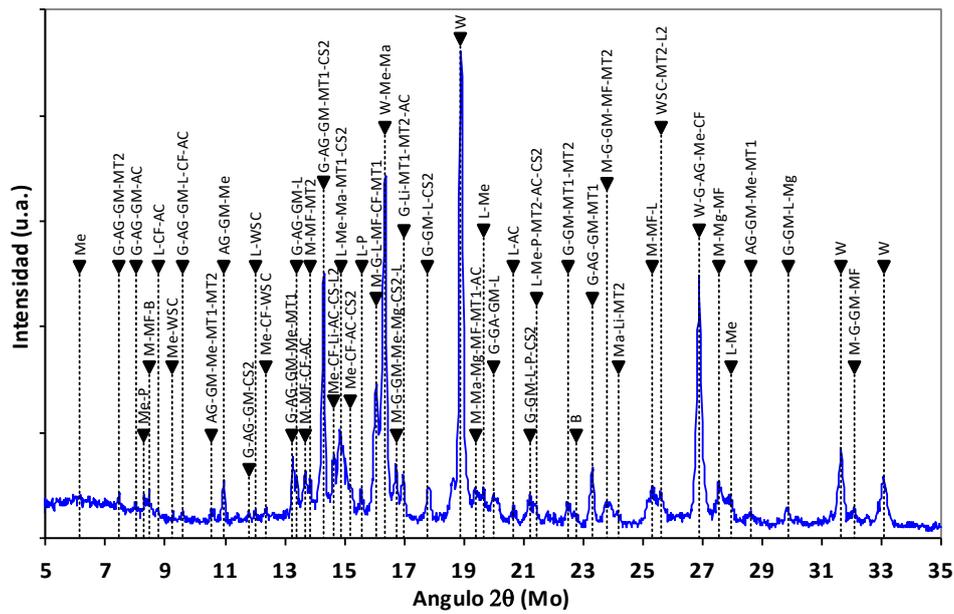


Figura 3.27: Espectro de difracción de la muestra KOS t0 e interpretación de la misma.

Las fases encontradas se pueden agrupar en familias, dentro de las cuales se encuentran: Wustitas, Magnetitas, Gehlenitas, Silicatos de calcio, Aluminatos de calcio, Óxidos de hierro-calcio, y en menor o muy baja proporción CaO, MgO, Portlandita y Magnesita. En la Tabla 3.8 se muestra la nomenclatura utilizada en el espectro de DRX, nombre y composición química de cada fase identificada.

Tabla 3.8: Nomenclatura utilizada en el espectro de DRX, nombre y fórmula de cada fase identificada.

Identificación	Nombre del compuesto	Fórmula del compuesto
M	Magnetite	$\text{Fe}_{2.962}\text{O}_4$
W	Wustite	FeO
G	Gehlenite	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$
AG	Akermanite/Gehlenite	$\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{0.5})(\text{Si}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_7)$
GM	Gehlenite/Magnesian	$\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{0.75})\text{Si}_{1.75}\text{Al}_{0.75}\text{O}_7$
L	Beta -Larnite	Ca_2SiO_4
Me	Merwinite	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$
Ma	Magnesite	MgCO_3
Li	Lime	CaO
P	Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Mg	Periclase	MgO
B	Brucite	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
MF	Magnesioferrite	MgFe_2O_4
CF	Calcium Iron Oxide	CaFe_2O_4
WCS	Calcium silicate	CaSiO_3
MT1	Monticellite	CaMgSiO_4
AC	Aluminum Calcium Oxide	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$
C2S	Gamma-Calcium silicate	Ca_2SiO_4

Se han determinado algunas fases con polimorfismo como el silicato de calcio beta (monoclínico) y gamma (ortorrómbico). El silicato beta puede presentarse debido a su estabilización por otros elementos como B_2O , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , BaO , MnO , Cr_2O_3 o una combinación de éstos [68]. Cabe mencionar que otros estudios justifican la estabilización del beta-silicato por el alto contenido de FeO en las escorias, lo que previene su desintegración [58]. Finalmente se debe mencionar que el beta-silicato presenta propiedades hidráulicas mientras que el gamma silicato es estable y no reacciona en presencia de agua.

Como es de esperar, la presencia en cantidades variables de otros elementos, inducen la formación de otros tipos de silicatos como pueden ser: Silicatos tipo Monticellita, en el que hay presencia de Mg , igual que los de tipo Merwinita, y toda la familia de Gehlenitas las cuales presentan, además del Mg , aluminio en su estructura.

En el caso de los compuestos tipo Gehlenita es difícil discernir entre las variaciones que se presentan, ya que las que contienen Mg y Al en cantidades variables, difractan en el mismo ángulo si se tienen en cuenta los tres picos principales de difracción. Por ejemplo, la Gehelenita en su pico principal difracta en un ángulo 2θ de 14.294, mientras la Gehelenita akermanita lo hace en 14.275 y la Gehlenita magnesiana lo hace en ángulo 2θ de 14.308. Por lo tanto, la determinación de estas fases se apoya en los estudios de SEM y EPMA mostrados en las secciones siguientes.

En el interior de la escoria suceden diferentes procesos de intercambio y se sabe que el MgO y el CaO pueden difundir en la matriz de FeO para producir variaciones de compuestos de Wustitas o Magnetitas. Esta situación se observa en la muestra KOS t0, donde se determina Magnetita, pero también algunas variaciones como lo son la Magnesioferrita y la Calcioferrita.

El espectro de difracción de KOS t0 presenta una situación compleja para poder resolver la identificación usando solamente la técnica de DRX. El principal problema que se encuentra es que, en general, existen solapamientos parciales o totales, en una misma posición reticular, dificultando la indentificación de las fases minerales cristalinas, y haciendo compleja la identificación de la matriz poli-mineral.

Teniendo en cuenta lo anterior se puede mencionar que, por ejemplo, la Akermanita/gehlenita en el ángulo 14.279 2θ está solapada por la Monticellita con un 78% de intensidad y por el Gamma Silicato de calcio con una intensidad de 18%. Otro ejemplo claro de esta situación es la Wustita en el ángulo 16.380 2θ que está solapada por Merwinita con un 10% de intensidad, y por la Magnetita por un 18% de intensidad.

Como se ha mencionado anteriormente, todos los estudios sobre inestabilidad de las escorias plantean que la presencia de cal libre y magnesia libre son las responsables de la expansión de la misma. En el caso de la muestra KOS t0 se han detectado las fases en cuestión, pero se encuentran solapados o presentes con una intensidad baja. En la Figura 3.28, se muestran los picos de difracción principales en los cuales se deben encontrar tanto el Óxido de Calcio y la Periclasa.

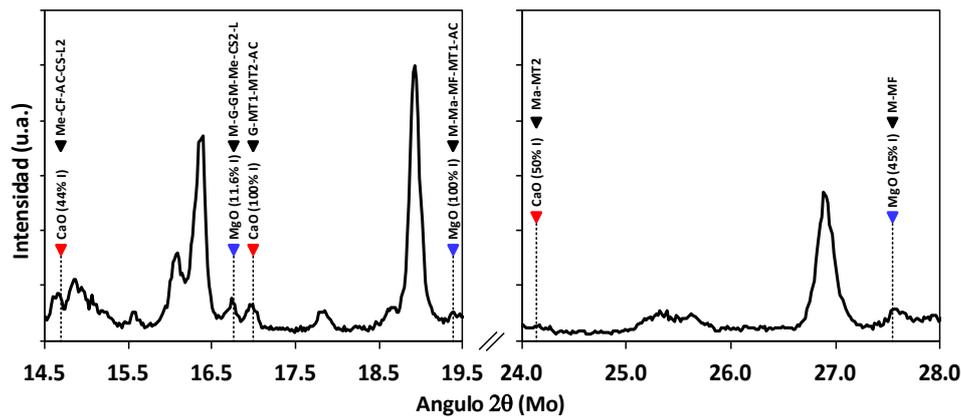


Figura 3.28: Picos principales para el CaO y el MgO, y sus respectivos solapamientos con otras fases

Como se aprecia en la Figura 3.28, los picos principales tanto del CaO como del MgO se encuentran solapados con tres o cuatro fases, lo que hace difícil asegurar que las fases están presentes de forma clara. Adicionalmente, el pico principal del MgO es muy bajo en el espectro, lo mismo que el segundo pico de difracción del CaO (50%). Esta situación coincide con los resultados obtenidos en los ensayos de determinación de cal libre ($\text{CaO} + \text{Ca}(\text{OH})_2$) por el método de etilenglicol, en el cual se han obtenido valores máximos de 0,60%, ver Tabla 3.4.

El hecho de obtener valores bajos de cal libre por el método de etilenglicol, junto a los bajos indicios de las fases CaO y MgO en la escoria por medio de la difracción, muestran que deben existir otros factores que generan la inestabilidad de las mismas.

En la Figura 3.29 se muestran los espectros de difracción (normalizados) para las diferentes fracciones de la escoria KOS t0 y se comparan con la muestra KOS t0 0/25mm analizada anteriormente. En general, se puede observar que los picos de difracción son los mismos en todas las fracciones, y que las fases encontradas son las mostradas en la Tabla 3.8. También se puede decir que las diferencias no son significativas. No obstante, la muestra KOS t0 0/4 mm es la que presenta mayor variación frente a la muestra KOS t0 0/25mm.

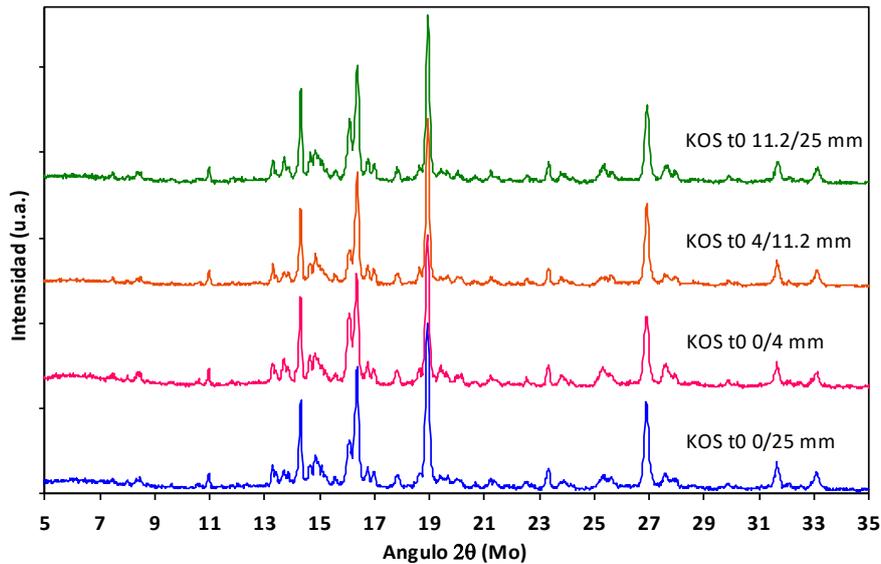


Figura 3.29: Espectros de difracción de las muestras KOS t0 0/25, KOS t0 0/4, KOS t0 4/11,2 y KOS t0 11,2/25

En la Figura 3.30 se muestran las principales diferencias encontradas entre la fracción 0/4mm y la 0/25 de la escoria KOS t0. Se puede observar claramente como existe una merma de intensidad en los picos correspondientes a la Wustita, en todos los ángulos de difracción. Otro aspecto a destacar es el aumento del halo amorfo, sobre todo en los primeros ángulos de difracción (5 a 10 2θ Mo). En sentido contrario, también se pueden observar incrementos de la intensidad en algunas fases que están relacionadas con fenómenos de hidratación y con fenómenos de aumento de volumen. Por ejemplo, en el ángulo 13,681 2θ se puede ver un incremento en el pico donde difractan las fases Magnetita, Magnesio-Ferrita, Calcio-Ferrita, y Aluminato de calcio. En otros ángulos de difracción que se observan incrementos de intensidad en los picos son: el ángulo 14.653 2θ que presenta la fase CaO; en el ángulo 16,736 2θ , 19,408 2θ y 27,560 2θ que presentan la fase MgO.

Los resultados observados por difracción en la muestra KOS t0 0/4 mm van en la misma dirección que los resultados obtenidos en TGA, en cuanto a determinación de Óxido e Hidróxido de Calcio, y los ensayos de expansión volumétrica.

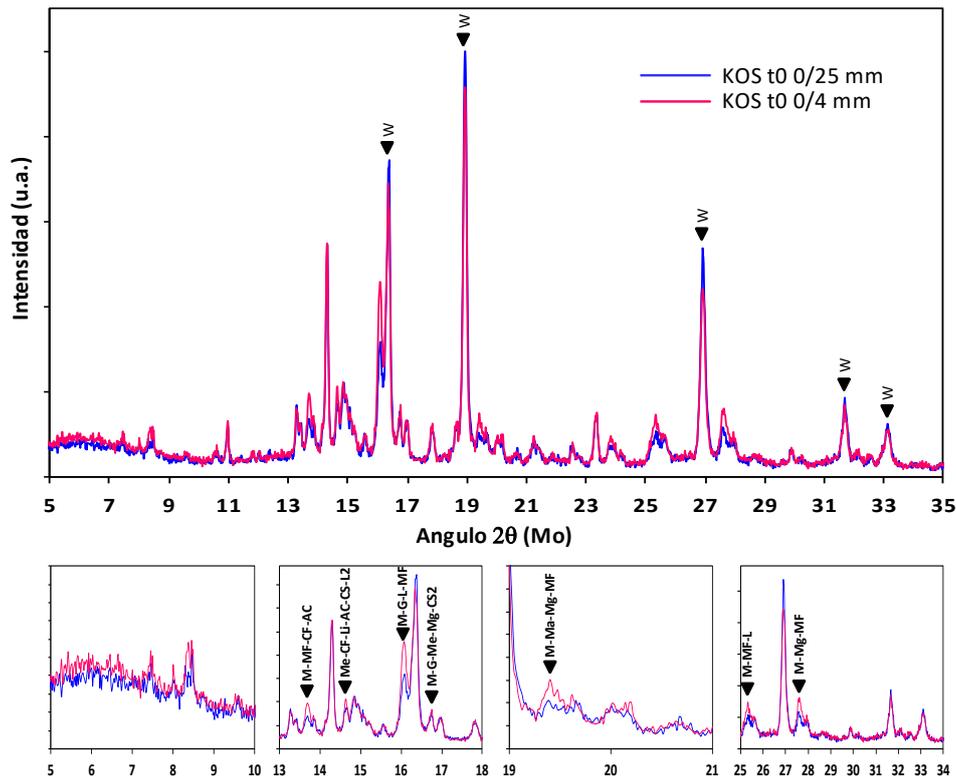


Figura 3.30: Comparación del espectro de difracción de la muestra KOS t0 0/25 mm y 0/4 mm, junto con los principales cambios observados

Al igual que se ha realizado la identificación de las fases en la muestra KOS t0, se ha realizado la identificación para la muestra envejecida durante 18 meses. Cabe recordar que esta muestra se mantuvo en bidones cerrados con una humedad promedio de 2%, con lo que se considera que el material está saturado, ya que la absorción es de 1,1-1,9%. La cantidad de agua presente, por lo tanto, servirá para que se den las posibles reacciones de hidratación de los compuestos presentes, como también la posible oxidación de compuestos de hierro.

Como se ha señalado anteriormente, la porosidad juega un papel importante para que el agua pueda acceder al interior del material, situación que se cree posible en estas escorias ya que los resultados de porosimetría por intrusión de mercurio así lo indican (porosidad de 6,58% en promedio de 4 partículas, con tamaño de poro desde 0,01 hasta 10 μ m). No obstante, no se debe descartar que muchas reacciones se darán en la superficie de las partículas, situación que también se ha confirmado por medio del estudio de SEM-EDS sobre partículas individuales sometidas a vapor de agua y autoclave.

Según los diferentes investigadores [55, 37] el envejecido de la escoria produce un cambio microestructural que reduce los efectos relacionados con la expansión. Lo anterior implica que los principales compuestos que, según la teoría, generan la expansión se hidratan, esto es, el CaO y el MgO pasan a Ca(OH)₂ y Mg(OH)₂ respectivamente. Este cambio debería reflejarse entonces en cambios de fase de la escoria y, por lo tanto, poderlos diferenciar. No obstante, en el caso de este estudio cambios significativos en el espectro de difracción de la escoria no se observan.

En la Figura 3.31 se muestra la comparación de la muestra KOS t0 y KOS t18, ambas 0/25mm, obteniendo un espectro similar, con pocas variaciones. Las fases encontradas en la muestra KOS t18 son las mismas presentadas en la Tabla 3.8, las mismas de la muestra KOS t0. La muestra al estar en contacto con agua y, en teoría, presentar las reacciones de hidratación debería mostrar incrementos en los picos correspondientes a la portlandita y brucita, no obstante, esta situación no se presenta, situación que se corresponde con los análisis de cal libre por método químico y TGA. A pesar de lo anterior, existen algunos cambios que pueden indicar que se presentan fenómenos adicionales a la hidratación del CaO y MgO, pero son de difícil determinación por la técnica de difracción.

Los cambios que se han detectado en el espectro de difracción de la muestra KOS t18 en relación a la muestra KOS t0 se muestran en la Figura 3.31 y son los siguientes:

- En términos generales, una pequeña disminución del abombamiento de la línea de fondo correspondiente al material amorfo en todo el rango 2θ .
- Disminución de la intensidad de algunos picos asociados a la Wustita.
- En el rango 8 a 13 2θ disminución de los picos asociados a la Magnetita, Magnesio-ferrita y Calcio-Ferrite, igualmente disminución en los picos asociados a la Akermanita-Gehlenita, Gehlenita Magnesia y Monticellite y, finalmente, disminución en la intensidad de los picos asociados a la Merwinita y Silicatos de Calcio.
- En el rango 14 a 16 2θ se observa un incremento y una disminución en la intensidad de los picos asociados a la Merwinita, Calcio-Ferrita, Cal libre, Aluminatos de Calcio y Silicatos de Calcio.
- En el rango 19 a 22 2θ se observa una disminución en picos relativos a Silicatos de Calcio, Merwinita, Gehlenitas y Aluminatos de Calcio.
- En el rango de 27 a 28 2θ se presenta una disminución del pico relativos a la Magnetita, Periclasa y Magnesio-Ferrita.
- En el rango 32 a 33 2θ hay una disminución en el pico asociado a la Magnetita, Gehlenita, Gehlenita-Magnesiana y Magnesio-Ferrita.

Es posible que los cambios anteriores generen nuevos compuestos, pero éstos se encuentren en proporciones menores al 2%, por lo que no sería posible determinarlos por esta técnica (DRX). Los análisis realizados a las muestras por medio de TGA, nos señalan esta posibilidad ya que los cambios determinados en muchos casos son menores al 2%. No obstante, los cambios anteriores no se muestran como grandes variaciones, pero como se detalla en el Capítulo 4 de Expansión, generan cambios significativos en la expansión volumétrica y en la fuerza de expansión.

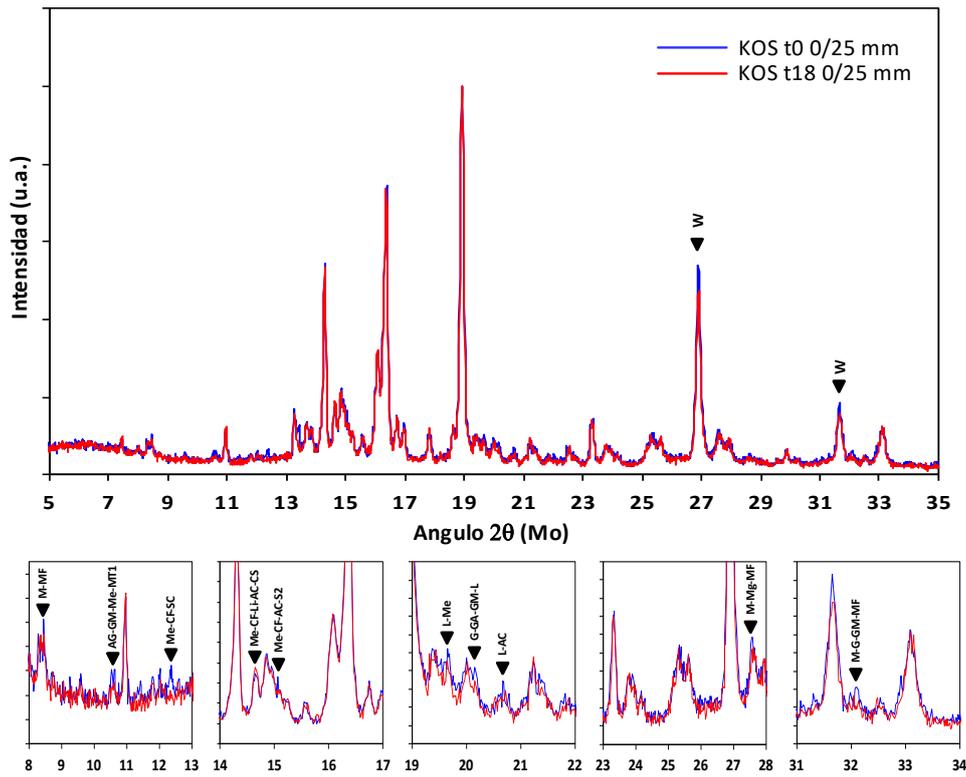


Figura 3.31: Espectro de difracción de la muestra KOS t18, junto a KOS t0 y detalle de los posibles cambios observados

En la Figura 3.32 se muestra la comparación entre las diferentes fracciones de la muestra de escoria envejecida por 18 meses. Como se puede observar la fracción que presenta mayor diferencia es la 0/4 mm, como también ha pasado en la muestra de KOS t0. Las fases identificadas son las mismas que se plantean en la Tabla 8, y se dan variaciones en las intensidades de los diferentes picos.

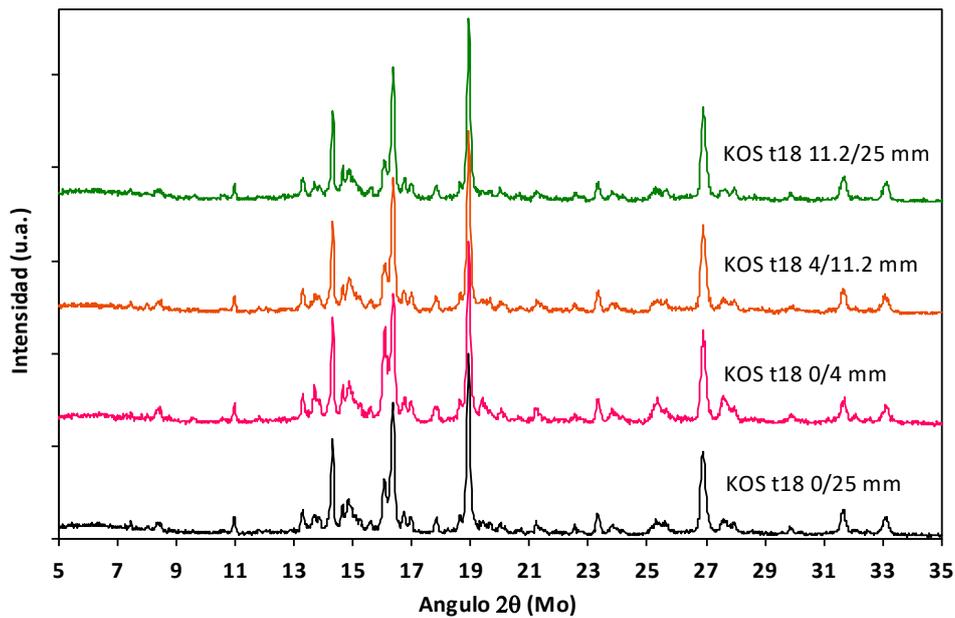


Figura 3.32: Espectro de difracción de la muestra KOS envejecida 18 meses, KOS t18, y sus respectivas fracciones.

Al comparar los cambios sucedidos en la muestra KOS t0 0/25 AE después de la expansión con la muestra original (KOS t0 0/25 mm), se observan algunos fenómenos más acentuados que los observados en la muestra KOS t18 0/25 mm.

Primero se debe decir que las fases determinadas son las mismas presentes en la muestra original y, como se menciona anteriormente, se esperaría observar nuevos picos o aumentos de los picos relacionados con la Portlandita, la Brucita o sus respectivos carbonatos. Sin embargo, esta situación no está del todo bien definida. Existen cambios que, nuevamente, señalan la posible influencia de otros componentes diferentes al CaO y MgO en los cambios microestructurales y, por lo tanto, en la estabilidad volumétrica.

En la Figura 3.33 se comparan los espectros de difracción para la muestra KOS t0 0/25 antes y después de expansión, KOS t0 0/25 AE, observando los siguientes cambios:

- Una disminución de la fase amorfa más acentuada que la observada en la muestra envejecida por 18 meses (KOS t18).
- Una disminución de las fases relacionadas con las fases Akermanita-Gehlenita, Gehlenita Magnésiana, Merwinita y Silicatos de Calcio (10 a 13 2θ y 19 a 22 2θ).
- Una disminución de los picos relacionados a las fases Wustita.
- Un aumento de la intensidad de los picos relacionados con las fases Magnetitas, Magnesio-Ferritas y Calcio-Ferritas (13 a 17 2θ y 25 a 28 2θ).

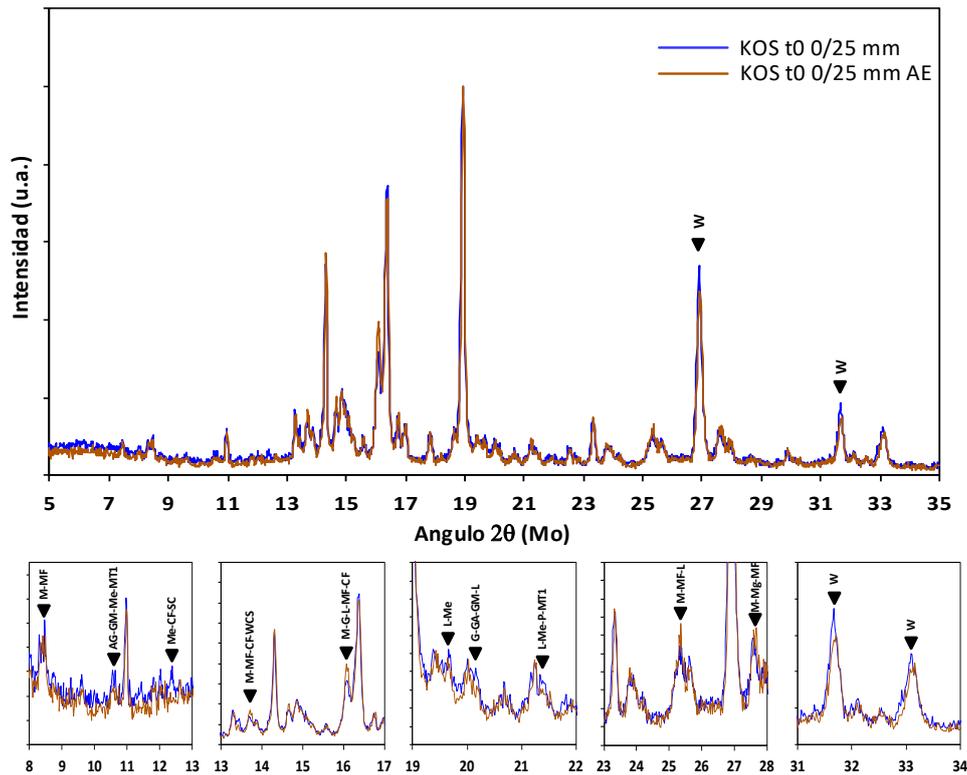


Figura 3.33: Espectro de difracción de la muestra KOS t0 0/25 AE, después del ensayo de expansión a vapor, junto con la muestra KOS t0 0/25mm.

Como es sabido, por medio de la técnica de difracción de rayos X es posible hacer identificaciones de fases que se encuentran, generalmente, en cantidades superiores al 2%, y, por lo tanto, en cantidades inferiores los errores pueden ser altos. Por lo anterior, es altamente probable que algunos cambios no se hayan identificado claramente, adicionalmente al hecho de tener una fase amorfa en grandes cantidades, lo que puede ocultar los picos de las fases que se quieran identificar.

También se debe tener en cuenta que la fase amorfa puede ser más reactiva que la fase cristalina, y que los compuestos que están generando los cambios provengan de esta fase. Es decir, que algunos compuestos de la fase amorfa se pueden hidratar cuando las cantidades de CaO, MgO, en dichas fases, sean superiores a un nivel crítico. Igualmente puede suceder con las fases cristalinas, donde se puede tener un valor umbral por debajo del cual no se den reacciones de hidratación, Juckes [15] citando a Geiseler, plantea que las fases Wustita con contenidos superiores al 40% de MgO o CaO pueden hidratarse.

En este estudio se ha determinado que existen solapamiento de diferentes fases, como también la presencia de fases similares que difractan en los mismos ángulos, pero con una composición ligeramente diferente, lo que posiblemente generará comportamientos diferentes (por ejemplo, la Magnetita y la Magnesioferrita). Cabe aclarar, que en todo el estudio se habla de compuesto específicos, pero se ha observado que son una mezcla compleja de diferentes elementos, como es el caso de la Wustita, la cual realmente es una fase con diferentes proporciones de otros elementos.

Utilizando la técnica de DRX se han podido observar que los picos relacionados con las fases potencialmente peligrosas (MgO y CaO) están en situación de solapamiento con otras fases y, en otros casos, la intensidad de los picos es muy baja. Esta situación está de acuerdo con lo planteado por otros investigadores, que plantean el cambio volumétrico de las escorias por una suma de efectos y no exclusivamente a la presencia de MgO y CaO libres.

En el mismo sentido, se han observado cambios que se dan en fases potencialmente hidratables, como la Gehlenita y los Silicatos de Calcio, pero no se ha observado un cambio significativo en los compuestos finales de la posible hidratación ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ o $\text{Mg}(\text{OH})_2$). Finalmente, se han podido observar cambios en las fases tipo Wustita y Magnetita con los procesos de envejecido o después de ser sometidos a vapor de agua.

3.6.2.2 Microscopía electrónica de barrido SEM-EDS

A continuación, se presenta el estudio microestructural realizado a partir de imágenes obtenidas por SEM junto a sus espectros EDS de las muestras de escoria. Inicialmente se han analizado 2 partículas de KOS t0, una de KOS t18 y otra partícula de KOS t18 carbonatada en cámara climática (CKOS t18). Estas cuatro muestras se han analizado con la superficie pulida.

Se presenta también el análisis de tres muestras de KOS t0 sin pulir, es decir, un estudio de la superficie. Este estudio se ha realizado con el objetivo de analizar las alteraciones superficiales que se presentan en las partículas de escoria, como son los puntos rojizos (parecen oxidaciones de hierro) y la pátina blanquecina que se forma con el envejecido del material.

Por último, se analizan partículas que bien han sido ensayadas a expansión a vapor según norma UNE-EN 1744 [17], o partículas embutidas en resina con superficie pulida y ensayadas por 10 ciclos de vapor (2 bar de presión y 135°C durante 4h en cada ciclo) en el equipo de autoclave. Estos análisis tienen la finalidad de estudiar los posibles productos de reacción generados.

3.6.2.2.1 Análisis de muestras KOS t0 - fases generales

Se han analizado dos partículas de KOS t0 con superficie pulida, KOS t0_1 y KOS t0_2.

KOS t0_1: Partícula de KOS t0 de tamaño entre 5,6 - 8mm. La muestra ha sido secada en estufa a 105°C y pulida por el procedimiento explicado en el capítulo de Materiales, quedando la muestra preparada para su análisis en SEM-EDS después de limpiar en baño de ultrasonido.

En la Figura 3.34 se muestra una imagen general de la superficie de la partícula analizada, se observa alta porosidad en toda la sección. Igualmente, se ha podido observar una diferencia de alturas entre zonas, que puede ser debido a la diferencia de dureza de las fases. Se analizan dos zonas de la partícula; la zona Z1 que se presenta con una concentración de partículas redondeadas grandes con algunas dendritas relativamente grande, y, la otra zona, Z2, que se presenta con una estructura también dendrítica, pero más refinada.

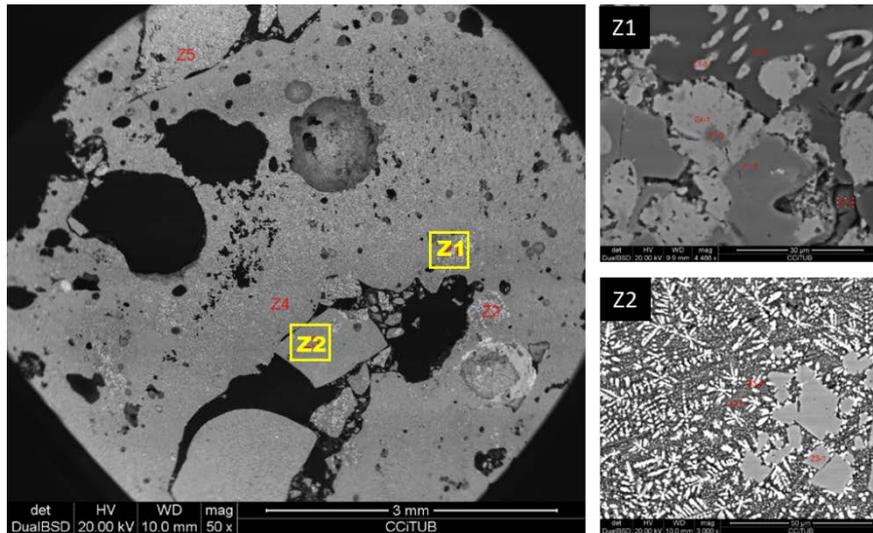


Figura 3.34: Imagen general de superficie pulida de partícula de KOS t0 5,6/8mm

En la zona 1, Z1, se analizan 5 puntos que corresponden a diferentes fases, ver Figura 3.35:

- Z1_1: Zona de coloración gris clara, en que se indentifica la presencia de Fe, Mn, y, en menor cantidad, aparece Magnesio y Calcio. Son de forma ovaladas, grandes, con el borde irregular. Estas formas, debido a los elementos que aparecen en el espectro del análisis EDS, serían las fases RO, donde hay predominio de hierro, manganeso, y en menor cantidad calcio y magnesio.
- Z1_2: En el interior de la partícula Z1_1 aparecen manchas más oscuras, y al realizar el análisis en los espectros aparecen Cr, Mg, Al además de Fe y Mn.
- Z1_3: Zonas de tonalidad más oscuras que Z1_1, de forma regular, o al menos los bordes son rectas, en estos compuestos los picos de Cr son más altos y bajan los picos de Fe.
- Z1_4: Zonas que hacen de matriz, la cual envuelve las diferentes fases, con una coloración más oscura. En los espectros el pico de Calcio es alto, y aparecen otros compuestos como Al, Si y Fe. Esta tipología de fases, por los espectros analizados, puede pertenecer al grupo de Melilites, y estarían dentro de la serie Akermanite-Gehlenite, donde los extremos serían Akermanite ($\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$) y Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$). Esto es, una solución sólida de la forma $\text{Ca}_2\text{M}(\text{XSiO}_7)$ donde M toma forma de Mg o Al, y X sería Si o Al. Cabe aclarar que el aspecto de la fase es amorfo.
- Z1_5: Este tipo de fases son formas ligeramente redondeadas, normalmente con superficie más rugosa si se compara con la superficie de la matriz. Por los elementos presentes en el espectro, pueden pertenecer a las fases de silicatos de calcio,

En la zona 2, Z2, se han analizado tres puntos por EDS, ver Figura 3.36:

- Z2_1: Forma con bordes (aristas) bien definidos, el elemento que principalmente presenta el espectro es Cr. Igualmente hay presencia de Al, Mg y Fe.
- Z2_2: Zona definida anteriormente como la matriz, o solución que envuelve las otras fases, presentando una tonalidad más oscura.
- Z2_3: Dendritas con tonalidad más clara (casi blancas), y su espectro muestra Fe, Ca, Al, Mn y Mg y en menor cantidad Ba.

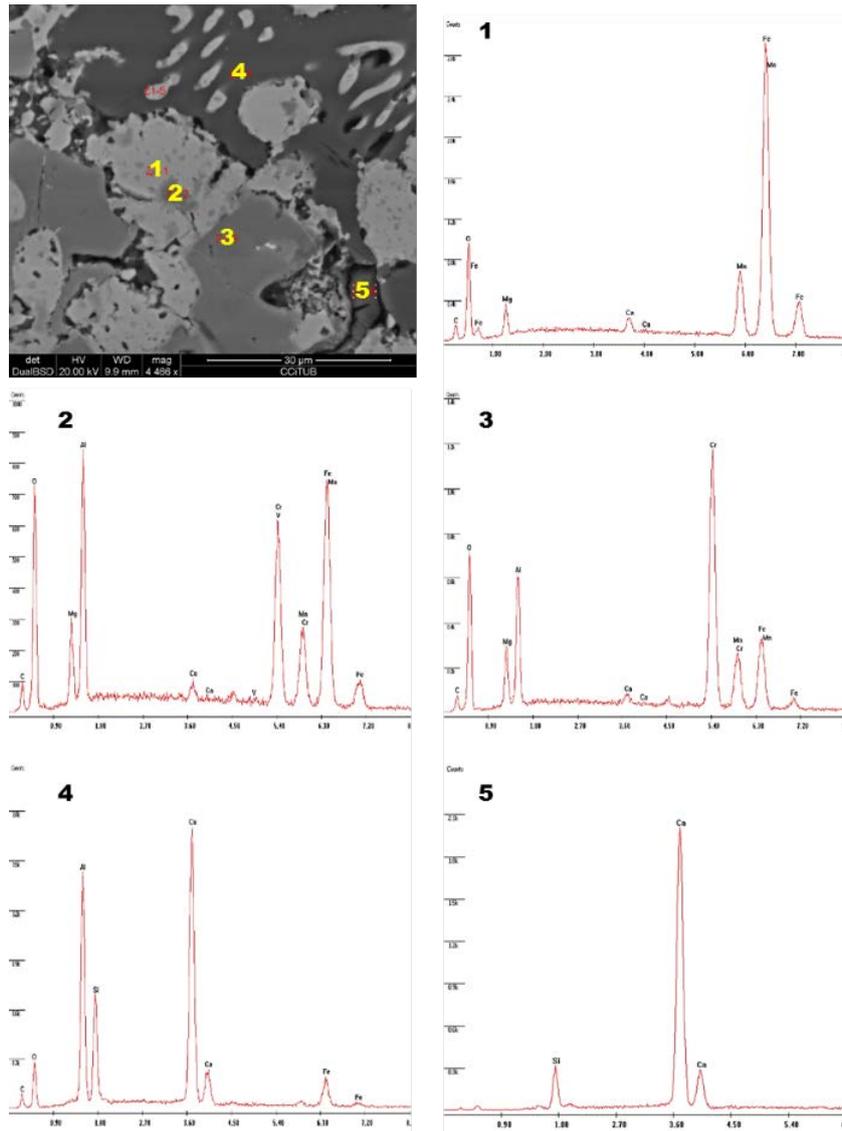


Figura 3.35: Imagen SEM-EDS de las diferentes fases de KOS t0 5,6/8mm sobre superficie pulida

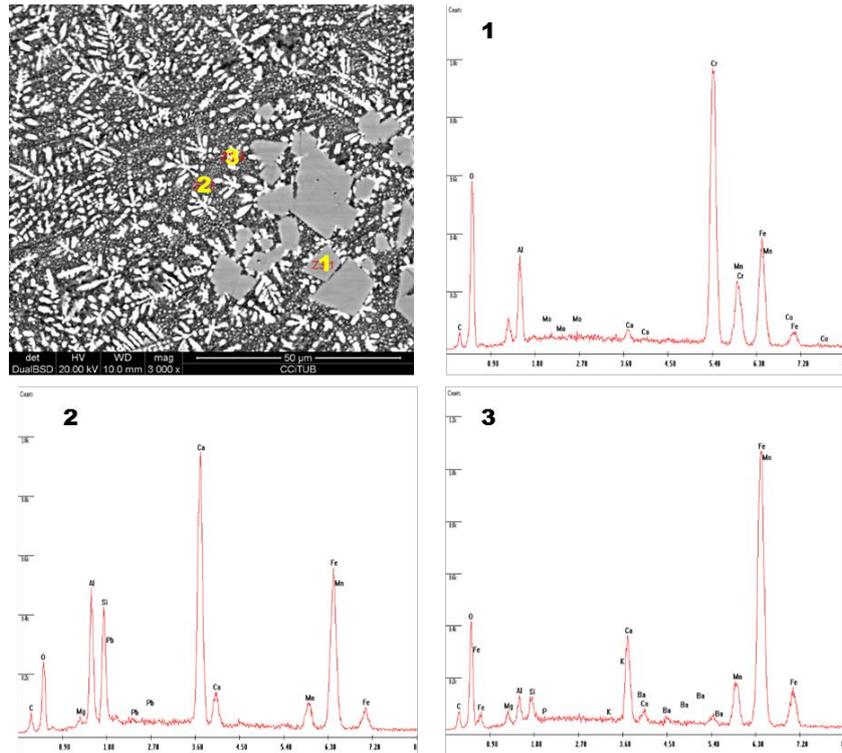


Figura 3.36: Imagen SEM-EDS de las diferentes fases de KOS t0 5,6/8mm sobre superficie pulida

KOS t0_2: Partícula de KOS t0 de tamaño entre 16/22mm. Como se menciona anteriormente, la superficie está pulida.

En esta partícula se observa una mancha más oscura en el centro de la misma, la cual es una aglomeración de óxido de Magnesio, y aparece el borde agrietado, ver Figura 3.37. Suponiendo que esta partícula tiene su origen en un desprendimiento del refractario, se analizan dos zonas, una en el centro, Z1, para confirmar la composición de la aglomeración (MgO) y ver la morfología de la misma. Igualmente, se estudia el borde de ésta, Z2, para estudiar cómo se disuelve el Mg en la escoria en estado líquido.

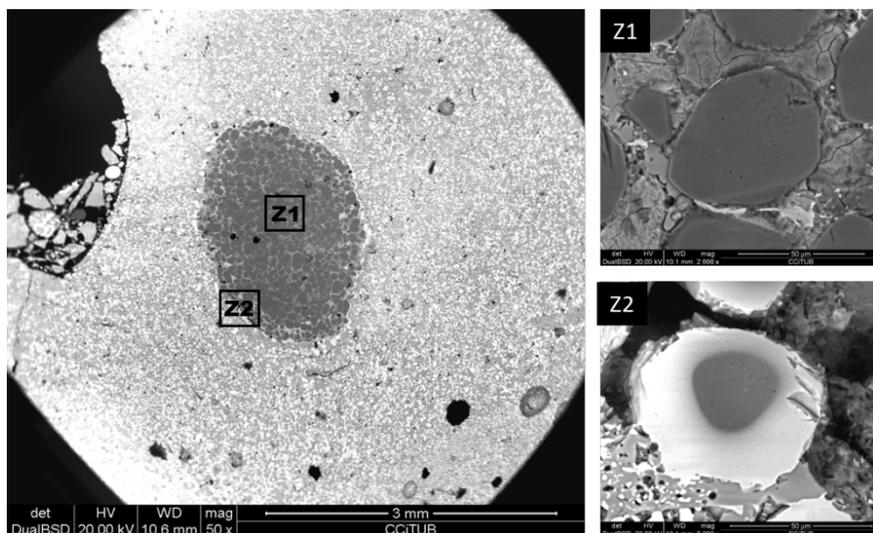


Figura 3.37: Imagen SEM-EDS de la inclusión de magnesio en partícula KOS t0 16/22mm

En la zona Z1, en la inclusión del grano de Periclasa, se percibe homogeneidad (en el sentido de partículas de MgO puro de forma ovalada con diferentes fases alrededor de las mismas), y se ha procedido estudiar cada fase. La Figura 3.38 muestra una de las partículas o formas ovaladas de MgO y las diferentes fases alrededor. Se analizan los siguientes 5 puntos:

- Z1_1: Presencia de Magnesio puro y de forma ovalada.
- Z1_2: Zona de color gris más claro y con presencia de fisuras. Según el espectro, hay alta cantidad de Ca y en cantidades muy bajas aparece el Mo.
- Z1_3: Zona de superficie rugosa, por el espectro EDS se puede decir que son silicatos de calcio.
- Z1_4: Zona de superficie lisa, en la cual el espectro muestra sólo aluminio y calcio, no aparece nada de sílice para que sea del grupo de las Melilitas, luego puede ser aluminato de calcio.
- Z1_5: Zona de posibles Silicatos de calcio, el pico de Si es alto, aparecen también Al y Mg en el espectro.

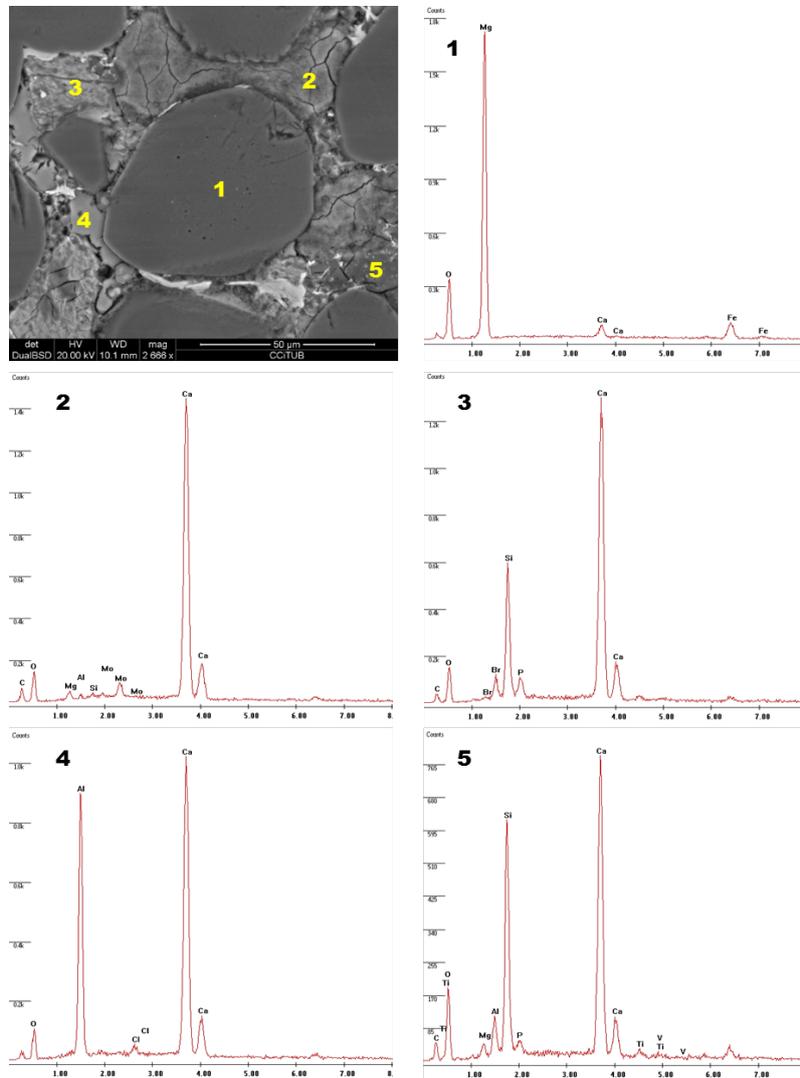


Figura 3.38: Imagen SEM-EDS de las diferentes fases en el interior de inclusión de magnesio en partícula KOS t0 16/22mm

La zona 2, Z2, se encuentra en dirección suroeste de la inclusión de Periclasa, y está ubicada justo en el borde. Se ha tomado una de las inclusiones de partículas pequeñas de óxido de Mg rodeada de Fe. A continuación se muestran tres puntos de análisis EDS (ver Figura 3.39); Z2_1, es un área oscura que contiene alto contenido de Mg y baja proporción de Fe, Z2_2, una zona clara con mayor contenido en Fe y Mn junto a un alto contenido de Mg y, el tercer punto de análisis, Z2_3, se encuentra en el exterior de la inclusión de Periclasa, en la masa general de la escoria, que tal como se muestra en el espectro hay otros elementos mayoritarios (Fe, Mn, Ca, Al, Si y Mg). El análisis anterior pone de manifiesto la disolución del Mg en la matriz de la escoria formando diferentes compuestos, dependiendo de las cantidades relativas de sus componentes. Esto es importante ya que da una idea de la variación en composición que puede presentarse a nivel microestructural y la complejidad que ello genera. También pone de manifiesto que se pueden tener fases del tipo Wustita con altos contenidos de Mg que puedan tener problemas de estabilidad. Finalmente, se puede suponer que a mayor tiempo de permanencia de la escoria en el horno, las disoluciones de estos compuestos se puede dar totalmente. Con el análisis anterior se confirma la inclusión de un fragmento de refractario en la escoria, el cual en el momento que se presenten las condiciones de humedad, en el tiempo, presentará un comportamiento expansivo.

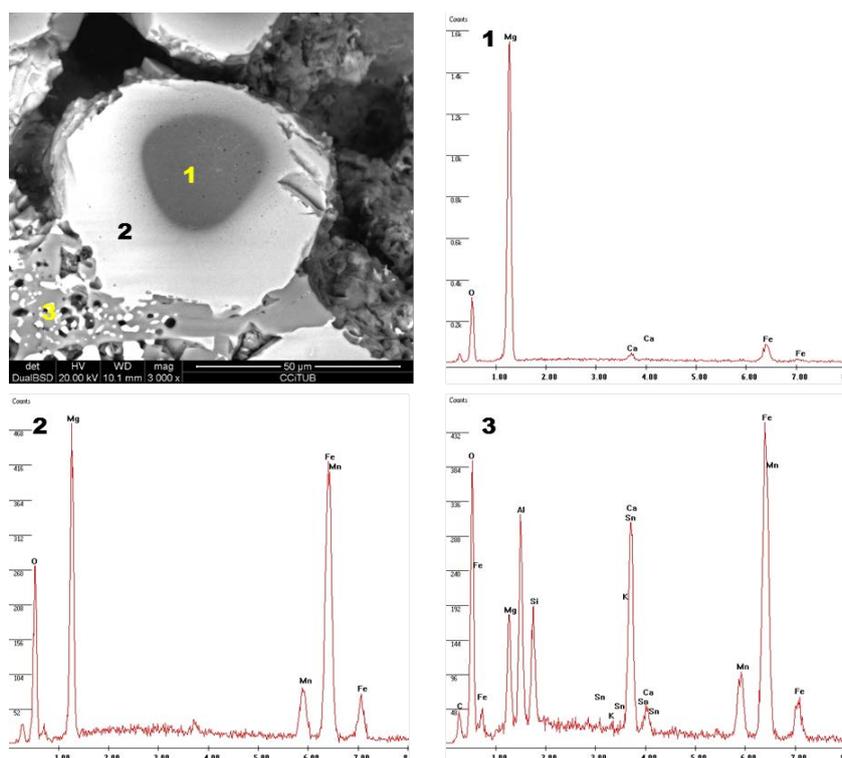


Figura 3.39: Imagen SEM-EDS de la difusión de magnesio en hierro de la partícula KOS t0 16/22mm

3.6.2.2.2 Análisis de muestras KOS t18 - fases generales

Para el análisis de las diferentes fases a 18 meses de maduración de KOS, se utiliza una partícula de KOS t18 de tamaño entre 5,6/8mm. En esta muestra se analizan tres zonas de la superficie, ver Figura 3.40:

- Zona 1: Inclusión de hierro metálico y su alrededor.
- Zona 2: Área con diferencia visual en la compacidad del fondo, está parte presenta una tonalidad más oscura que el resto.
- Zona 3: Cristalizaciones en el interior de un poro.

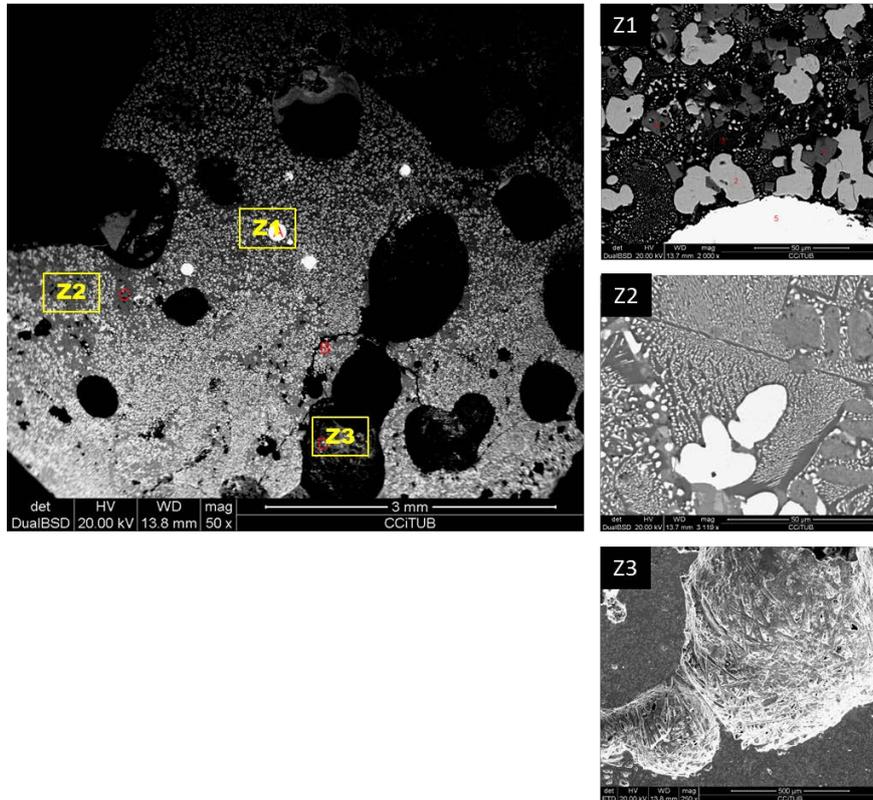


Figura 3.40: Imagen general de superficie pulida de partícula de KOS t18 5,6/8mm

En la zona de la inclusión de hierro metálico, Z1, se han analizado 5 puntos con morfologías diferentes, ver Figura 3.41, las fases coinciden con las encontradas en la partícula KOS t0_1, las cuales son:

- Punto 1, cristal con aristas regulares, en el cual destaca el contenido de Cr.
- Punto 2, partícula redondeada con alto contenido de hierro, manganeso y magnesio, lo que se denomina la fase Wustita.
- Punto 3, zona correspondiente a un silicato de calcio que contiene bajas cantidades de Fe y Mg.
- Punto 4, grano que morfológicamente se parece al mostrado en el punto 1, con altos contenidos de Cr.
- Punto 5, partícula concierne a una inclusión de hierro metálico (Fe).

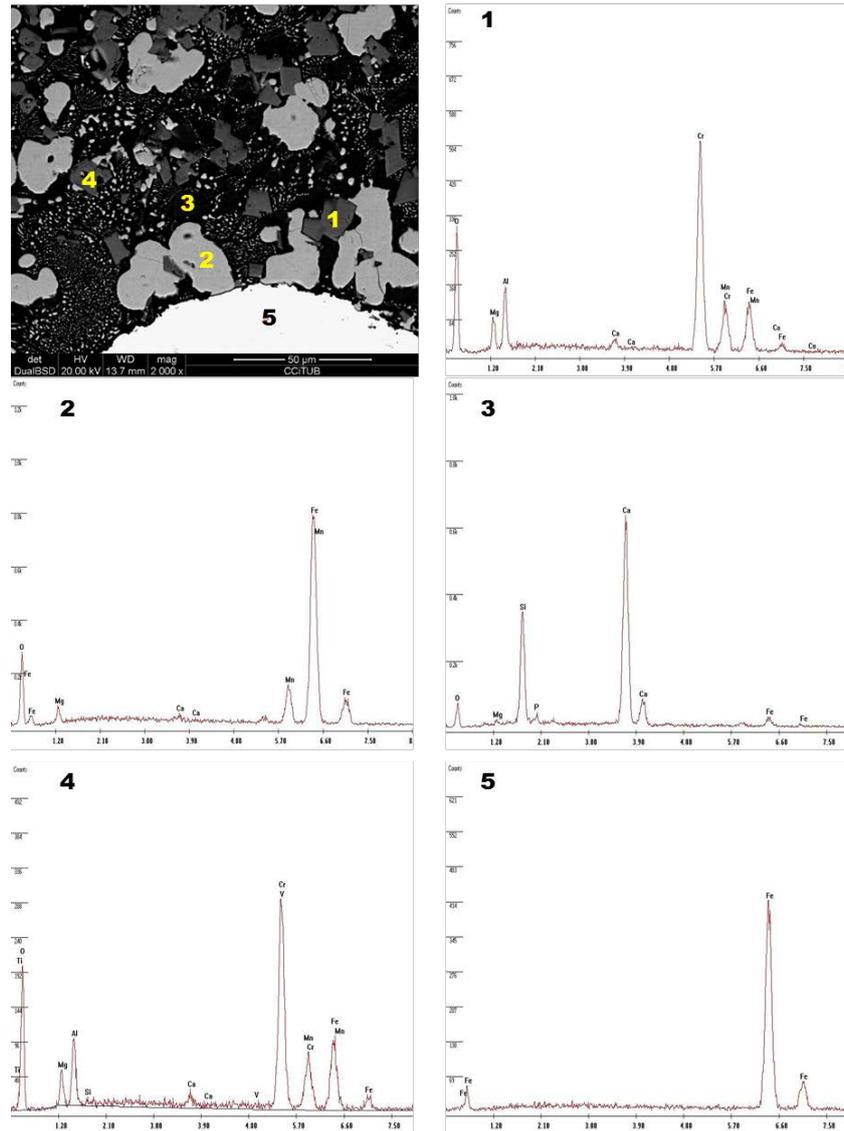


Figura 3.41: Imagen SEM-EDS de las diferentes fases de KOS t18 5,6/8mm sobre superficie pulida

La zona dos, Z2, de esta partícula se analiza porque presenta diferencia morfológica en relación a la imagen general de ésta. En este caso se analizan tres puntos, ver Figura 3.42:

- Z2_1: Perteneciente a una partícula ovalada cuyo espectro muestra presencia de hierro y manganeso, y en menor cantidad magnesio.
- Z2_2: Zona de bastante refinamiento, mezclada con la matriz, igualmente compleja, que muestra los elementos mayoritarios Ca, Fe, Mn, Al y Si.
- Z2_3: Zona irregular, probablemente perteneciente a un grano de Silicato de calcio.

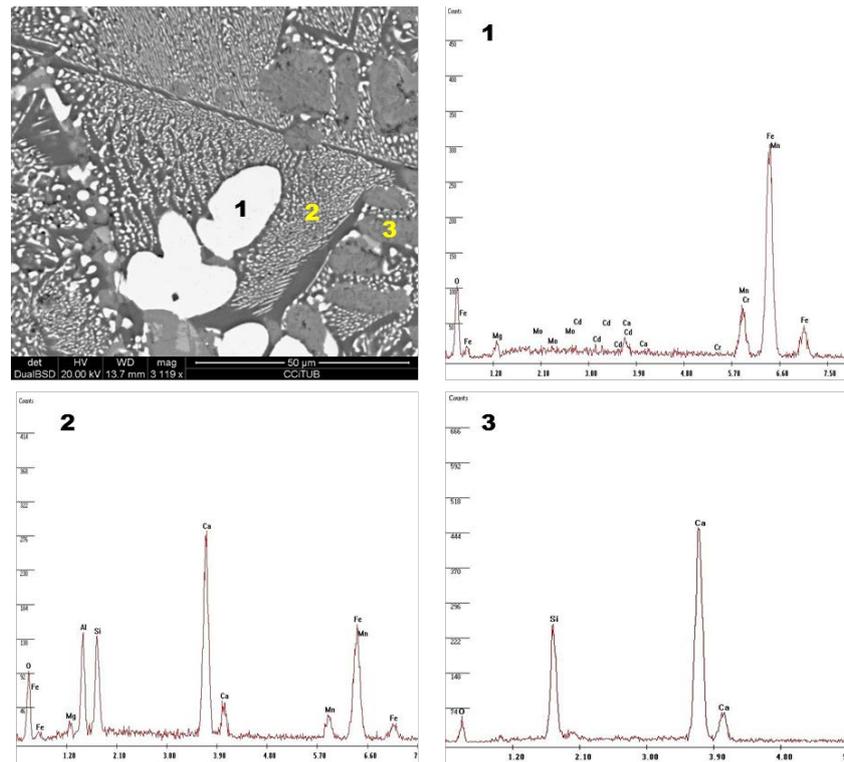


Figura 3.42: Imagen SEM-EDS de las diferentes fases de KOS t18 5,6/8mm sobre superficie pulida

La zona 3, Z3, corresponde a un poro, que en su interior aparecen crecimientos o productos de nueva formación, ver Figura 3.43, en los cuales se analizan dos puntos:

- Z3_1: Forma prismática que en el espectro sólo muestra Calcio. Se trata probablemente de un carbonato de calcio.
- Z3_2: Forma de crecimientos irregulares, cuyo espectro muestra que se trata de un silicato de calcio. Probablemente se trata de un silicato cálcico hidratado.

Se debe señalar que las formas alargadas (prismáticas) que aparecen en la imagen anterior corresponden a compuestos que contienen sílice, calcio y aluminio (alguna forma de silicoaluminatos de calcio).

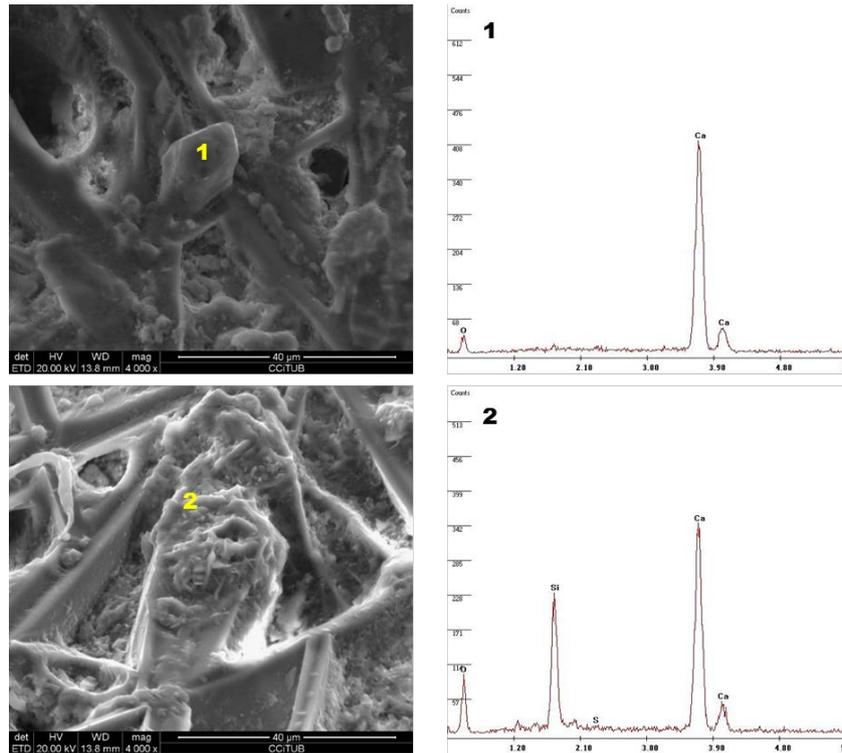


Figura 3.43: Imagen SEM-EDS de las diferentes fases de KOS t18 5,6/8mm sobre superficie pulida

3.6.2.2.3 Análisis de alteraciones superficiales observadas en las partículas de escoria

Las siguientes tres partículas analizadas en SEM-EDS, son partículas KOS t0, que han sido secadas junto al resto del material KOS t0 (100°C), al llegar al laboratorio. Desde ese momento hasta el momento del análisis (2 años después del secado) han estado junto a muestras representativas de KOS t0 almacenadas en un recipiente de plástico cerrado.

Para comenzar el estudio, se analiza la superficie de una partícula KOS t0 de la fracción 4/11,2mm sin pulir, y se muestran cuatro imágenes de la misma. En la Figura 3.44 se muestra un crecimiento en la superficie, de la cual se analizan tres puntos:

- Punto 1: El análisis EDS muestra que se trata de una fase con alto contenido en Calcio, como también Hierro.
- Punto 2: En el segundo espectro aparecen mayoritariamente Hierro, Manganeso, además de Calcio, Sílice, Aluminio y Magnesio.
- Punto 3: Por los elementos presentes en su correspondiente espectro, se trataría de la matriz compleja con presencia de Fe.

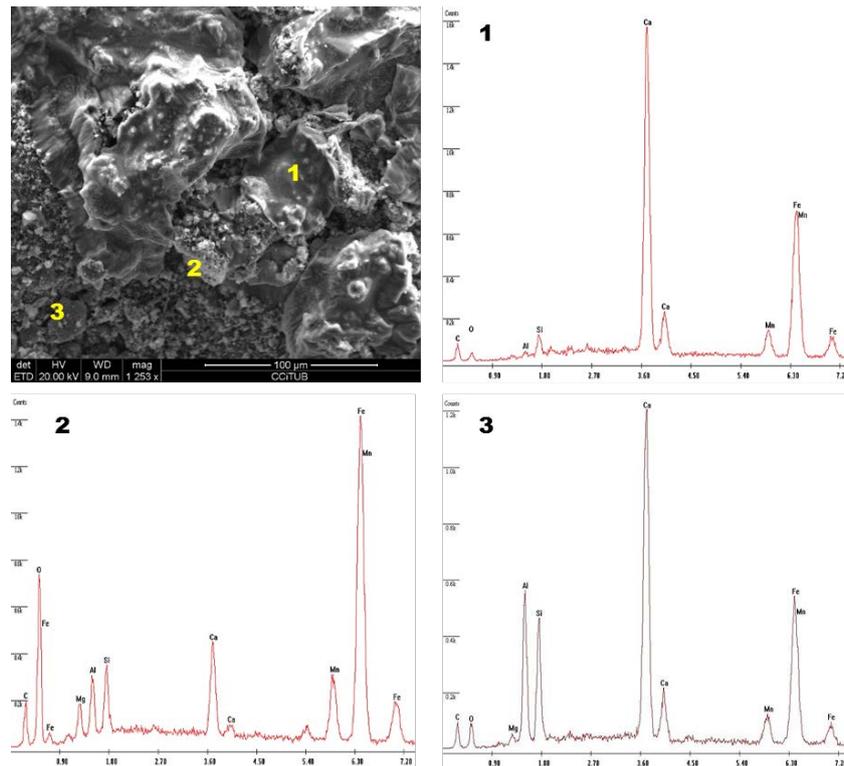


Figura 3.44: Imagen SEM-EDS de superficie no pulida, KOS t0 4/11,2mm almacenada en recipiente de plástico 2 años

Las siguientes tres imágenes SEM sobre la partícula KOS t0 4/11.2mm sin pulir reflejan formas total o parcialmente cristalinas, ver Figura 3.45:

- Punto 1: Se trata de un crecimiento en superficie, que, de acuerdo al espectro, corresponde a un silicato de calcio, con un alto contenido de calcio y, probablemente, hidratado.
- Punto 2: Una placa radial que sobresale en la superficie, el espectro EDS sólo muestra calcio y se podría corresponder un carbonato.
- Punto 3: Partícula de forma redondeada, con un espectro de alto contenido en calcio, igualmente, se podría corresponder a un carbonato.

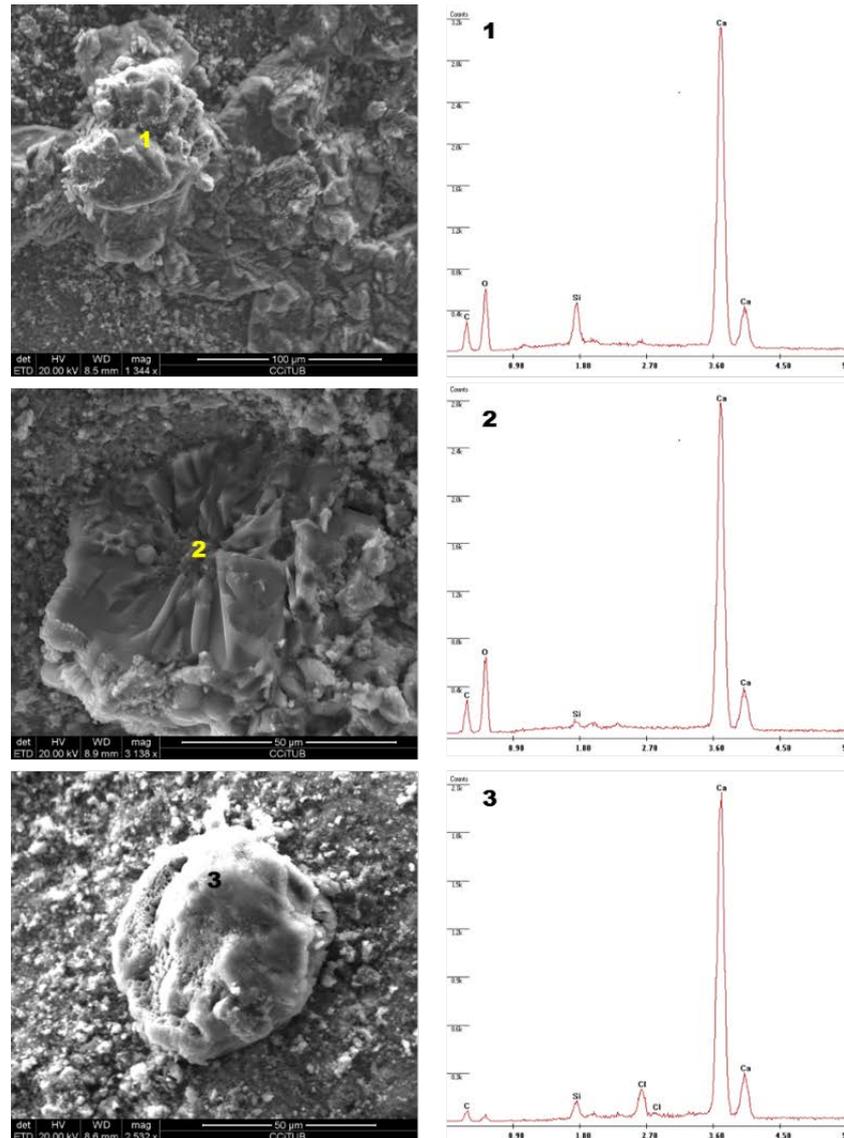


Figura 3.45: Imágenes SEM-EDS de superficie no pulida, KOS t0 4/11,2mm almacenada en recipiente de plástico 2 años

Seguido, se analiza otra partícula KOS t0 de la fracción 4/11,2mm que presenta un punto rojizo en la superficie. Se debe mencionar que esta partícula una vez secada ha estado durante dos años en recipiente cerrado antes de ser analizada. Este punto es importante ya que nos puede señalar cambios en el material en condiciones de muy bajas cantidades de humedad.

De la partícula en mención, se analizan dos zonas, Z1 correspondiente al centro del punto rojizo, posiblemente oxidación, que en la imagen SEM aparece como un cráter, y Z2 es el borde del mismo, ver Figura 3.46.

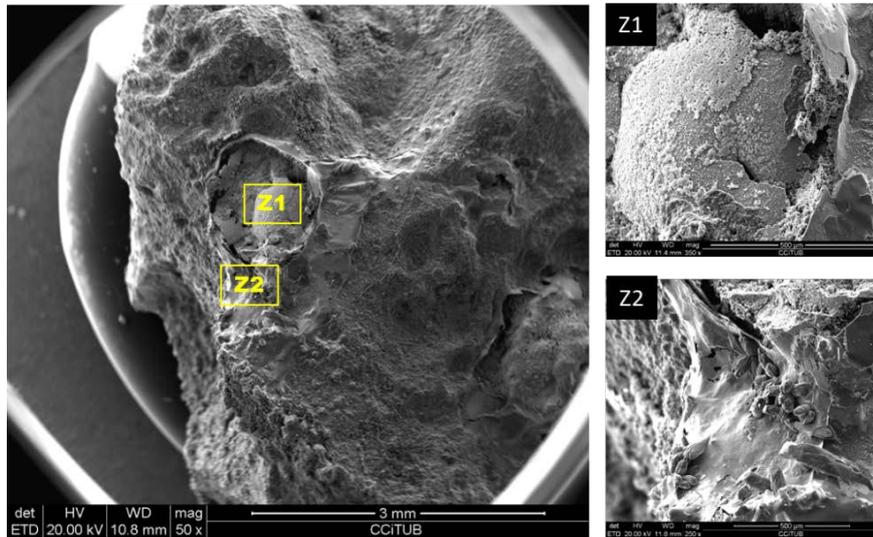


Figura 3.46: Imagen SEM-EDS de punto de oxidación (rojizo) superficial de partícula KOS t0 de la fracción 4/11,2mm almacenada en recipiente de plástico 2 años

Del interior del cráter se muestran tres imágenes, ver Figura 3.47, las cuales son:

- Punto 1: Se trata de una de una placa superficial principalmente de hierro, pero con contenidos de calcio y sílice.
- Punto 2: Muestra la superficie en general, el fondo es hierro con presencia de Ca y Si. No obstante, los picos de éstos últimos son muy bajos.
- Punto 3: Crecimientos cúbicos que sobresalen de la placa, los cuales, según el espectro, corresponden a carbonatos de calcio.

Puede ser que los puntos de oxidación rojizos que se observan en las partículas de escoria, sean fases RO, Wustitas con cal o magnesio donde la fase de hierro haya pasado a otro estado (un estado oxidado), con la consecuente cristalización del calcio y el magnesio. Se podría pensar que la fase RO, en estado amorfo, presenta oxidación de hierro provocando la liberación de los óxidos alcalinos y pasan a estar en una forma más estable. Es decir, se podría tener una transformación de fases por oxidación de hierro, provocando un aumento de volumen, la cual será una causa adicional que contribuye a la expansividad general de la escoria.

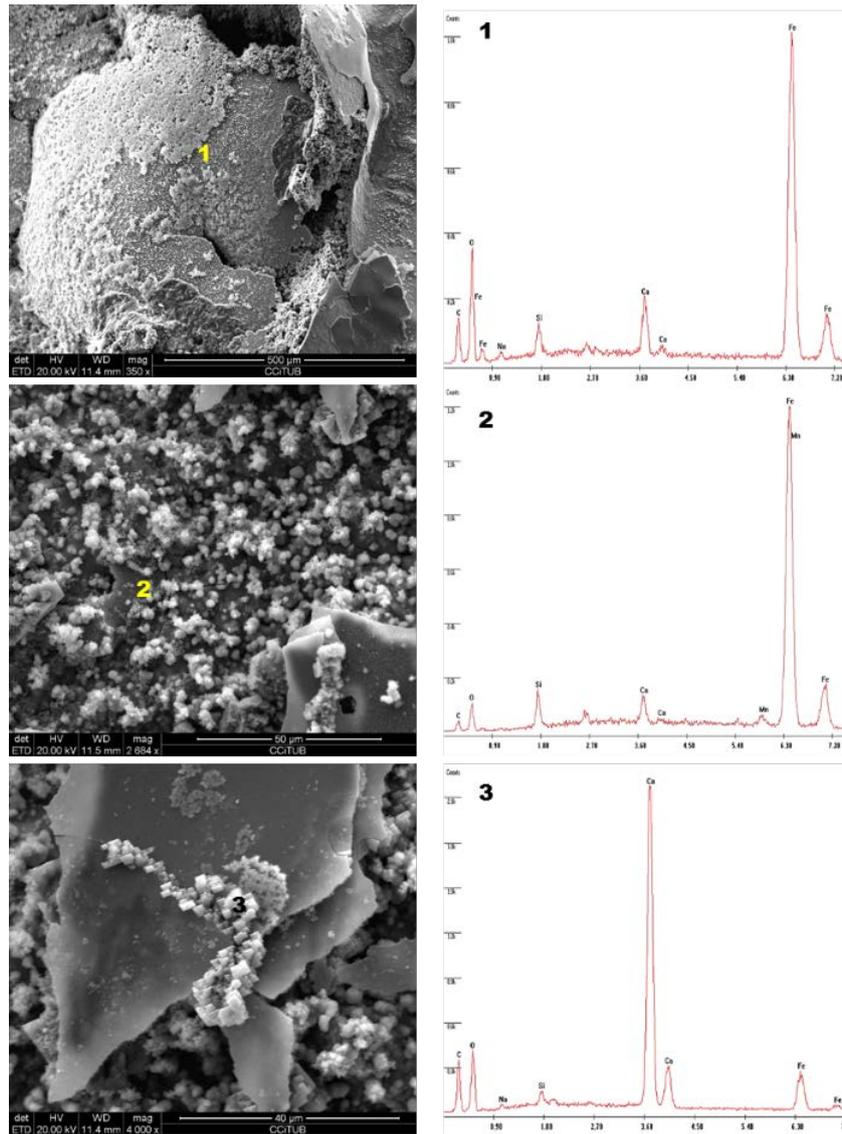


Figura 3.47: Imágenes SEM-EDS de superficie oxidada de partícula KOS t0 de la fracción 4/11,2mm almacenada en recipiente de plástico 2 años

En la Z2 de la partícula anterior, ver Figura 3.48, en el borde del cráter, prevalecen formas cristalinas de calcio, la cuales pueden corresponder a hidróxido y carbonatos de calcio.

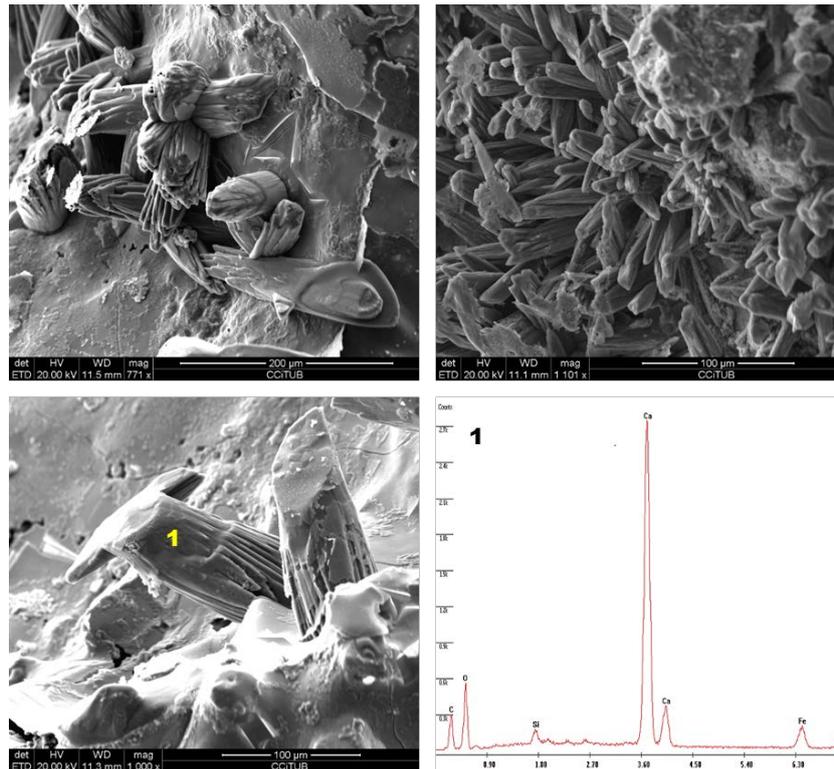


Figura 3.48: Imágenes SEM-EDS del borde de punto de oxidación (rojizo) superficial de partícula KOS t0 de la fracción 4/11,2mm almacenada en recipiente de plástico 2 años

Finalmente se estudia una tercera partícula, la cual se utiliza para estudiar la naturaleza de la pátina blanquecina que se forma en la superficie de la escoria. Se toma una partícula KOS t0 4/11,2mm con estas características.

En la muestra KOS t0 se diferencian morfológicamente tres áreas a analizar, ver Figura 3.49:

- Z1: una alteración superficial, la cual presenta un nido de agujas en el interior.
- Z2: un levantamiento de la superficie.
- Z3: un área de la superficie sin protuberancias, pero donde se aprecian cristales prismáticos.

En la zona 1 de análisis, Z1, en el nido, se analizan tres puntos, ver Figura 3.50, a saber:

- Z1_1: Interior del núcleo, origen de las agujas. Este núcleo morfológicamente parece una aglomeración densa y, según el espectro, se trata de etringita mal cristalizada.
- Z1_2: Crecimientos en forma de agujas, los cuales según el análisis corresponden, igualmente, a etringita.
- Z1_3: Área justo al terminar la formación de agujas que, atendiendo al espectro, se trata de silicatos de calcio presencia de aluminio y azufre.

En la Z3, se han analizado las placas prismáticas que se observan en la superficie, éstas por el espectro EDS, corresponden a aluminatos cálcicos, con presencia de azufre, ver Figura 3.50. Igualmente, la Z2 corresponden a aluminatos cálcicos, pero con una morfología diferente.

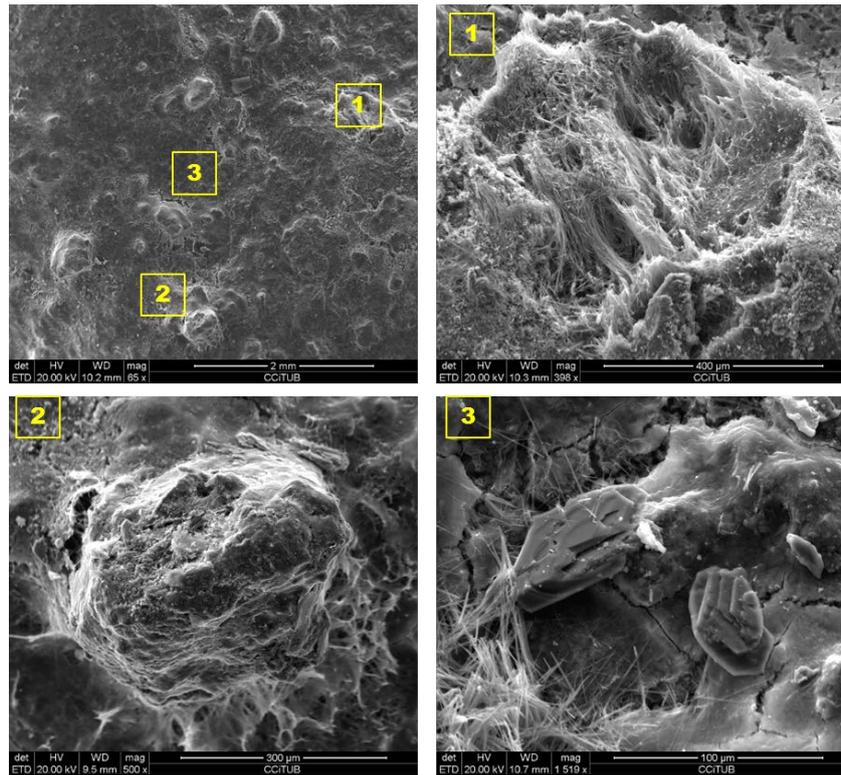


Figura 3.49: Imágenes SEM-EDS de patina superficial de partícula KOS t0 de la fracción 4/11,2mm almacenada en recipiente de plástico 2 años

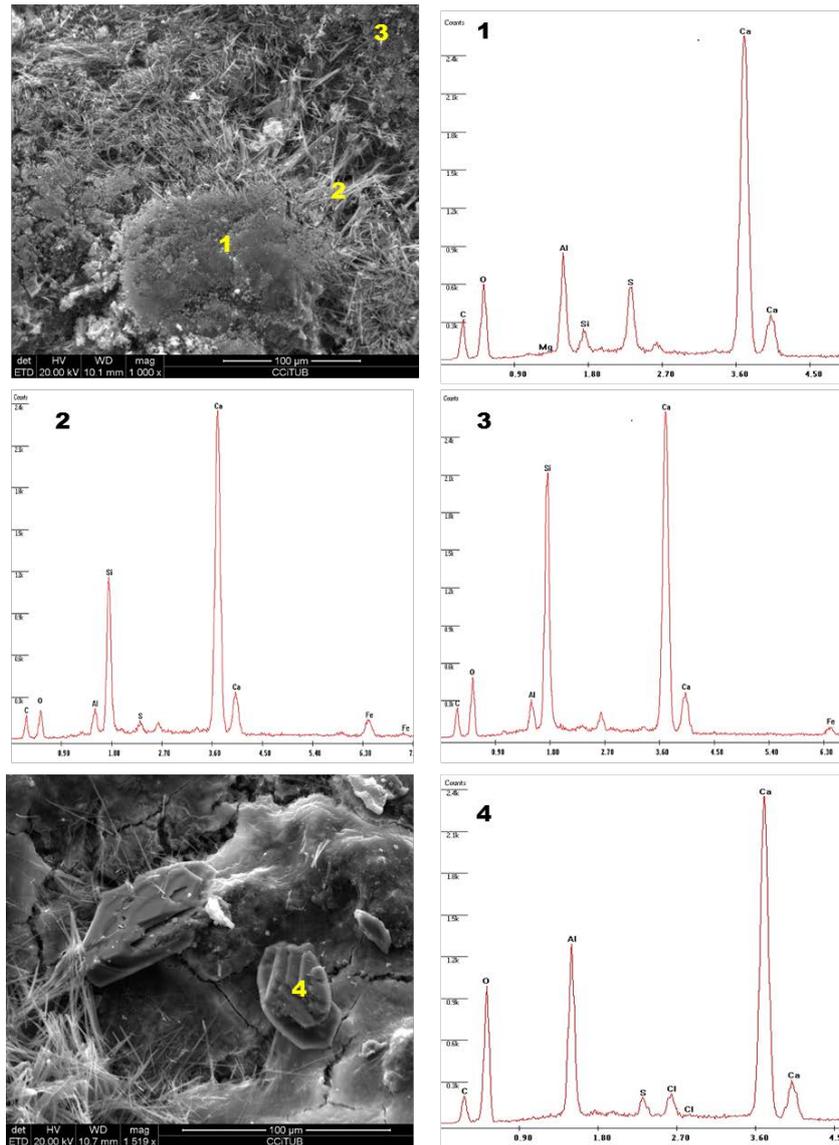


Figura 3.50: Imágenes SEM-EDS de patina superficial de partícula KOS t0 de la fracción 4/11,2mm almacenada en recipiente de plástico 2 años

En la superficie de la partícula de escoria KOS t0 también se han observado crecimientos hexagonales de diferentes tamaños ver, Figura 3.51. Al analizar estos puntos el espectro mostrado en EDS corresponde a Aluminatos de Calcio. Estos compuestos podrían provenir de la hidratación de la matriz (fase amorfa) y generar daños en la estructura.

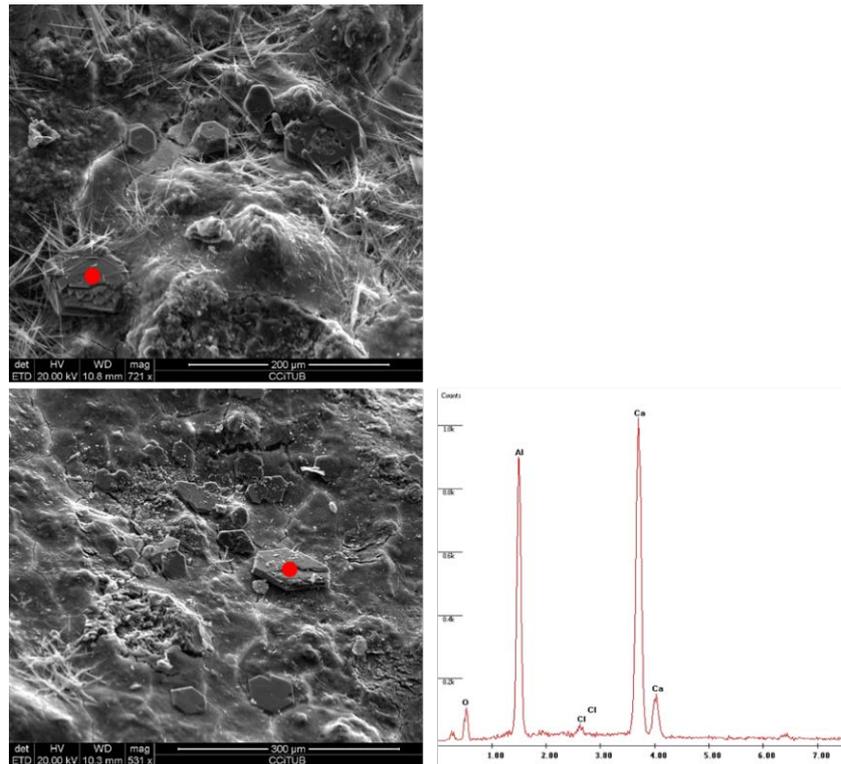


Figura 3.51: Crecimientos hexagonales, Aluminatos de Calcio, en la superficie de KOS t0.

Con el estudio anterior se muestra la hidratación de la escoria con bajos contenidos de humedad y la formación de productos expansivos como la etringita. Igualmente se ha observado la cristalización de aluminatos cálcico hidratos los cuales, probablemente, contribuyen a la expansión general de la escoria.

3.6.2.2.4 Análisis de partículas después del ensayo de expansión a vapor

En este apartado se analizan dos partículas, una de KOS t0 y otra de KOS t18, con presencia de puntos blancos en superficie después de ser sometidas a vapor de agua, pero con tiempos de exposición diferente en cada caso.

La partícula KOS t0 tiene un tamaño de 4/11,2mm, la cual es extraída de una muestra que ha sido ensayada a expansión acelerada por vapor de agua según norma UNE-EN 1744 [17]. Se escoge esta partícula porque presenta una alta concentración de puntos blancos en la superficie. En el análisis se muestran 4 zonas con diferentes cantidades de estas concentraciones, ver Figura 3.52 y Figura 3.53. El análisis de esta pieza permite identificar los principales elementos que componen estos compuestos, los cuales son: hidróxidos y/o carbonatos de calcio y magnesio, y silicatos de calcio. La descripción es la siguiente:

- 1: Aglomeración compacta de calcio con presencia de magnesio y sílice.
- 2: Presencia de prismas regulares de diferente tamaño, marcados como punto 2, según el espectro EDS, corresponderían al hidróxido y/o carbonato de calcio. En el punto marcado como 3 corresponde a un compuesto de magnesio que podría ser Brucita.
- 3: El tercer punto (identificado con 1 en la Figura 3.53) analizado corresponde a la portlandita.

- 4: El cuarto punto analizado (2 en la Figura 3.53) corresponde a un silicato de calcio con presencia de magnesio, probablemente hidratado.

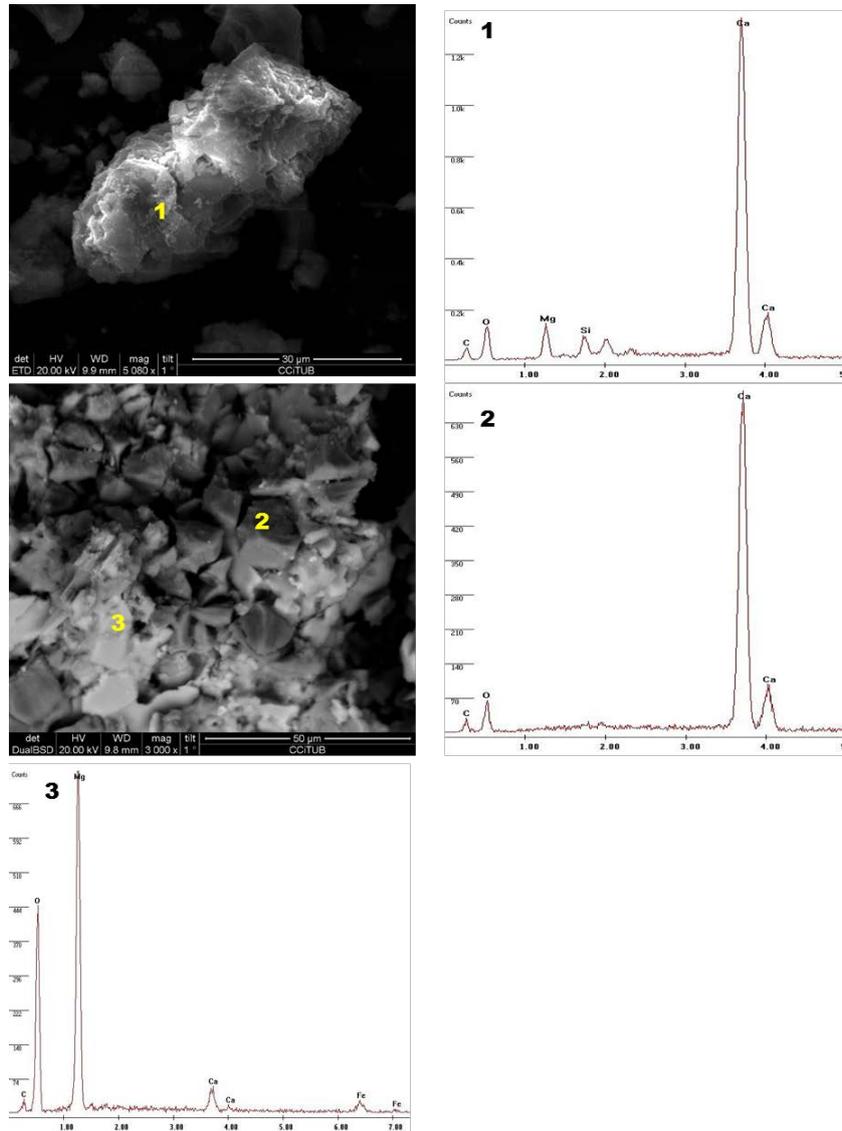


Figura 3.52: Imágenes SEM-EDS de puntos de concentración blanco polvoriento en partícula KOS t0 4/11,2mm extraída de una muestra ensayada a expansión a vapor según norma UNE-EN 1744-1 [17]

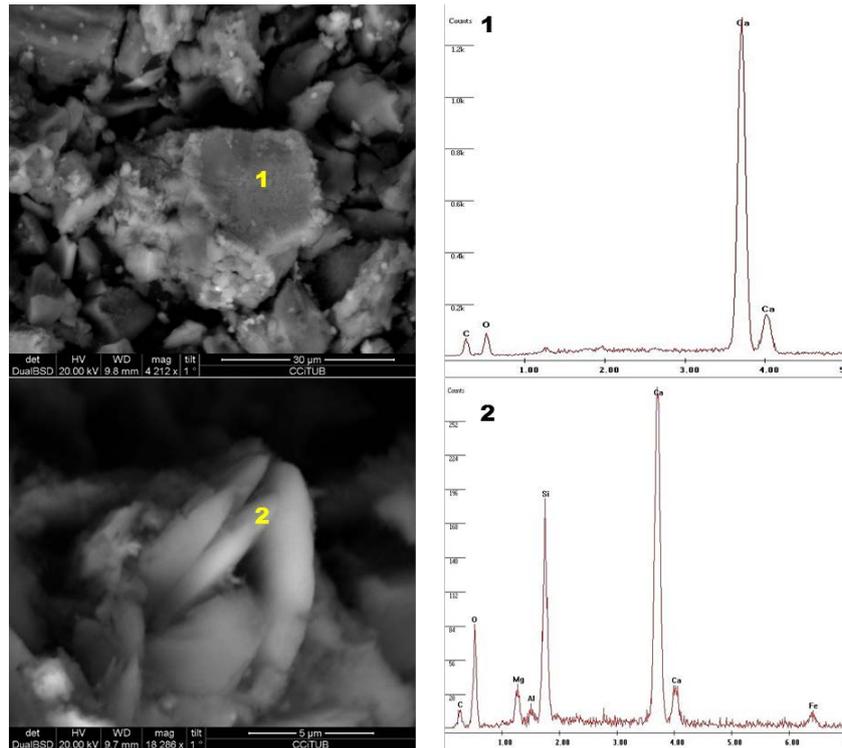


Figura 3.53: Imágenes SEM-EDS de puntos de concentración blanco polvoriento en partícula KOS t0 4/11,2mm extraída de una muestra ensayada a expansión a vapor según norma UNE-EN 1744-1 [17]

La Figura 3.54 muestra la imagen general de la partícula KOS t18 11,2/25 AE, la cual ha sido envejecida en el equipo de expansión acelerada a vapor por tres semanas. Esta partícula, después del tratamiento con vapor de agua, ha sido pulida. Una característica de esta muestra es la presencia de un punto de color rojizo, de un tamaño de 1 a 2 mm, que se ha percibido después de ser pulida.

En el área mencionada anteriormente se analizan tres puntos morfológicamente diferentes, ver Figura 3.55, los cuales se presentan a continuación:

- Zona 1: Un área con presencia de una inclusión con elevado contenido de magnesio, probablemente corresponde a una mezcla de óxido e hidróxido. Esta zona aparece agrietada.
- Zona 2: Un área de apariencia muy compacta en la parte de superior derecha, el análisis de EDS muestra que se trata de Sílice.
- Zona 3: Una partícula con predominio de calcio.

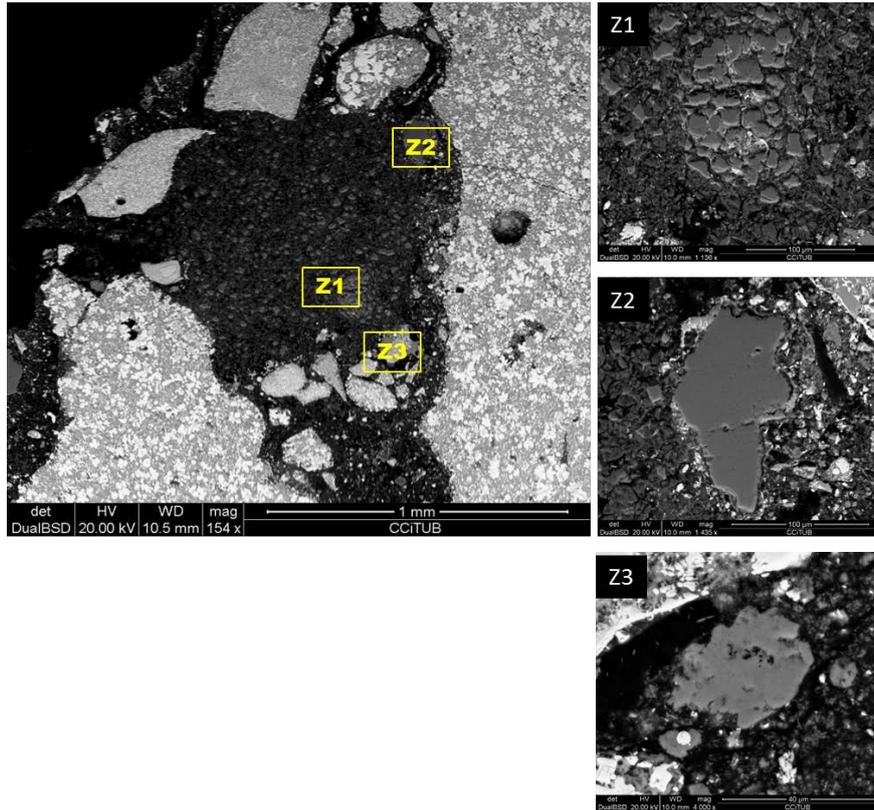


Figura 3.54: Imagen SEM-EDS de KOS t18 11,2/25 AE; Partícula de fracción KOS t18 11,2/25mm envejecida en el equipo de expansión acelerada a vapor. Superficie pulida.

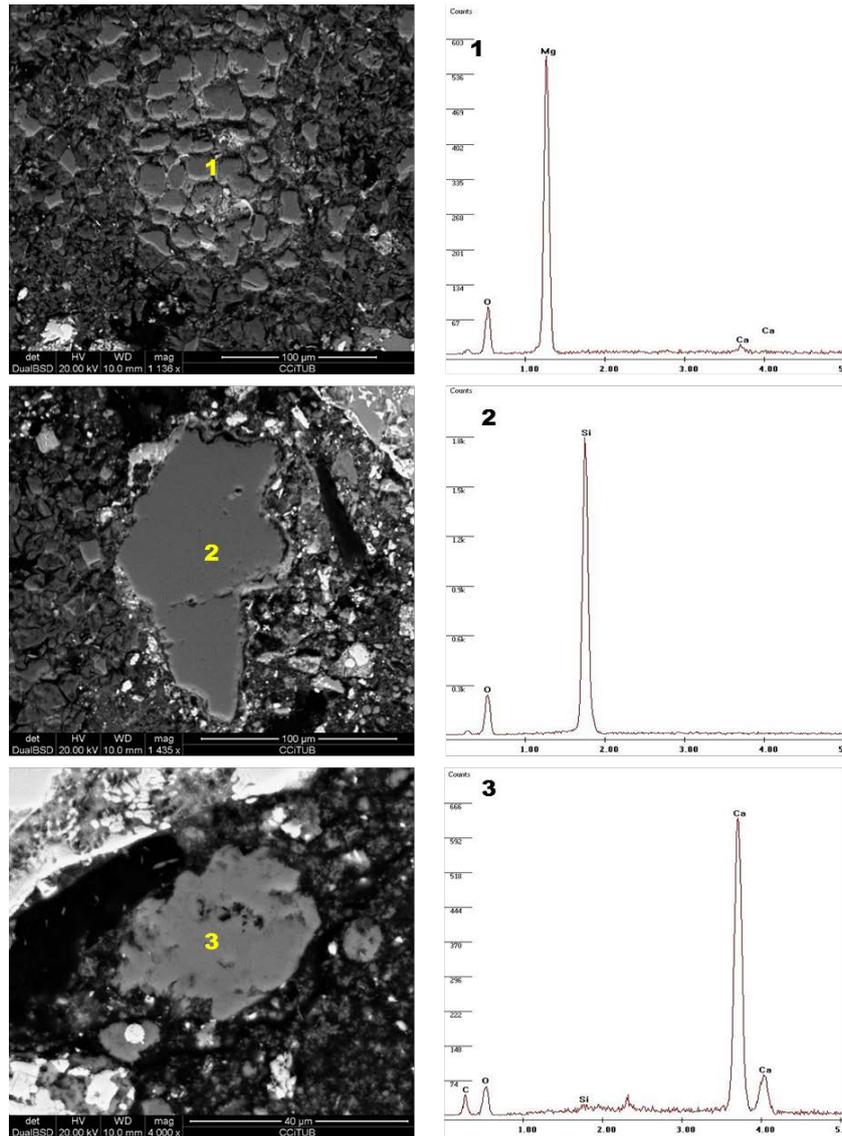


Figura 3.55: Imágenes SEM-EDS de KOS t18 11,2/25 AE sobre superficie pulida; Inclusión de magnesio hidratado, sílice y cal

Se analiza por SEM-EDS la superficie de rotura de una partícula KOS t18 0/25 AE, partícula obtenida de una probeta de expansión acelerada a vapor de la muestra KOS t18 0/25. Esta partícula se escoge porque se presenta rota después del ensayo de expansión y presentaba una concentración blanca en el centro. En el análisis de SEM, se comprueba que es una inclusión con alto contenido de magnesio, como en el caso anterior de KOS t0 5,6/8mm con superficie pulida. Se muestran las imágenes correspondientes a la zona del borde de la inclusión de Mg, Z1, y la Z2 corresponde al exterior de la inclusión, ver Figura 3.56.

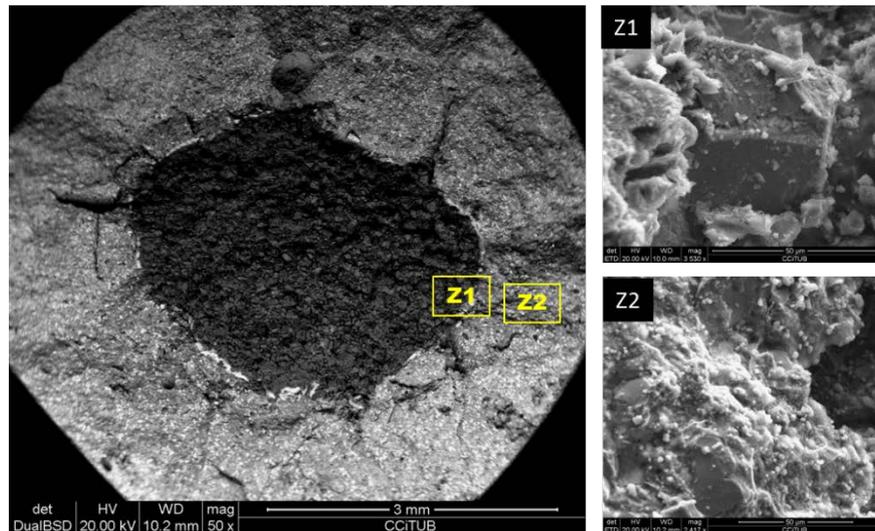


Figura 3.56: Imagen SEM-EDS de KOS t18 11,2/25 AE; Partícula con inclusión de magnesio, de fracción KOS t18 11,2/25mm envejecida y rota en el equipo de expansión acelerada a vapor.

En términos generales la zona está densificada por cristales que no se observan en la muestra KOS t0 con inclusión de Magnesio. También se debe mencionar que el alrededor de la partícula está agrietada. En la zona del borde se observan formas cristalinas acrecentadas que salen del fondo de la matriz, ver Figura 3.57:

- Z1_1: El espectro muestra que es cristal de Wustita rica en Mg, con forma prismática.

En el exterior de la inclusión se han analizado tres puntos:

- Z2_1: Es la matriz de la escoria con alta presencia de Fe, Mn y Mg.
- Z2_2: Zona con forma plana, la cual sería la una zona rica en hierro y manganeso con muy bajo contenido de Ca y Mg.
- Z2_3: Es una placa con predominio de calcio y presencia de Si, Al Mg y Fe.

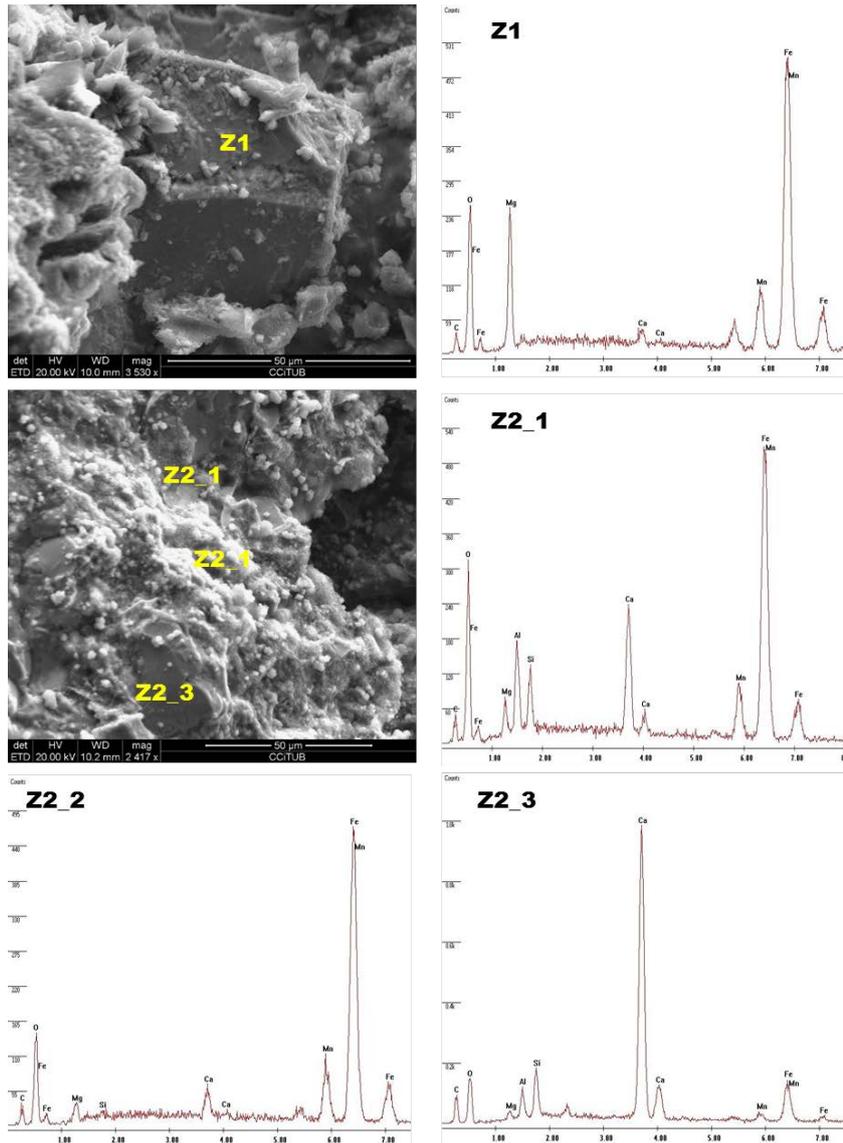


Figura 3.57: Imágenes SEM-EDS del borde y exterior de la inclusión de magnesio de KOS t18 11,2/25 AE

3.6.2.2.5 Análisis de partículas después del ensayo de envejecido en autoclave

En el equipo de autoclave se han ensayado partículas de KOS t0 embutidas y con superficie de corte pulida. Cada ciclo de autoclave se alarga durante 4h, con 2bares de presión a 135°C de temperatura. La finalidad de este procedimiento es analizar los cambios microestructurales generados debido a la hidratación de las fases presentes en la escoria.

La Figura 3.58 muestra la imagen general de una partícula KOS t0 4/11,2mm sometida a diez ciclos de autoclave en las condiciones descritas en el párrafo anterior. En la imagen se puede observar que la superficie está alterada y se presentan crecimientos de material y algunas grietas y fisuras. De esta partícula se analizan cuatro zonas sobre la superficie, a saber:

- Z1: En el centro de partícula, donde los crecimientos son más dispersos, y se observa una falta de uniformidad de la escoria, presentando menos compacidad superficial.
- Z2: Área que presenta una grieta en el borde de un macro poro.
- Z3: Área visualmente más clara que el resto de la superficie de la partícula.
- Z4: Borde de un poro.

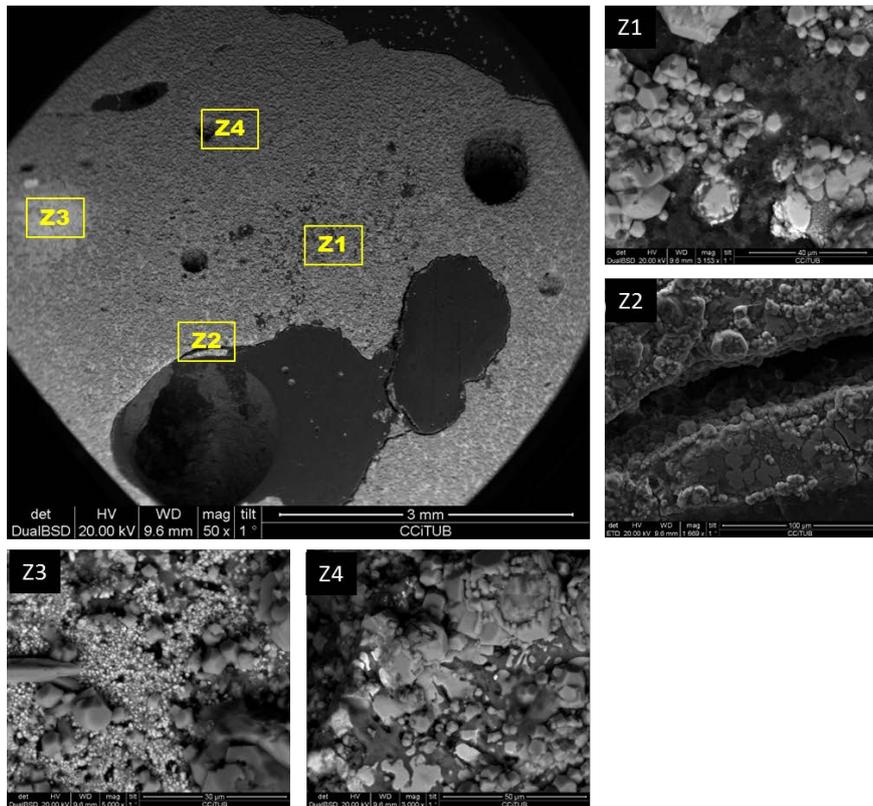


Figura 3.58: Imagen SEM-EDS de KOS t0 4/11,2; Muestra con superficie pulida analizada después de 10 ciclos en autoclave (2bar, 135°C y 4h).

La Figura 3.59 muestra los puntos analizados en la zona del centro, Z1, de la partícula ensayada en autoclave, con crecimientos en superficie menos compacta que el resto de la superficie. Estos puntos son:

- 1: Prismas regulares cuyo espectro EDS muestra el Calcio principalmente y en menor proporción magnesio, lo que podría ser cristalizaciones de los hidroxidos de calcio y/o magnesio y los carbonatos correspondientes.
- 2: Fondo de los crecimientos con presencia de dendritas muy pequeñas, por los elementos presentes en el espectro sería parte de la matriz del material.
- 3: Crecimiento de tonalidad más clara, con forma ovalada sin aristas, el espectro muestra Fe principalmente, igualmente aparecen los picos de Mg, Ca, Si y Al.

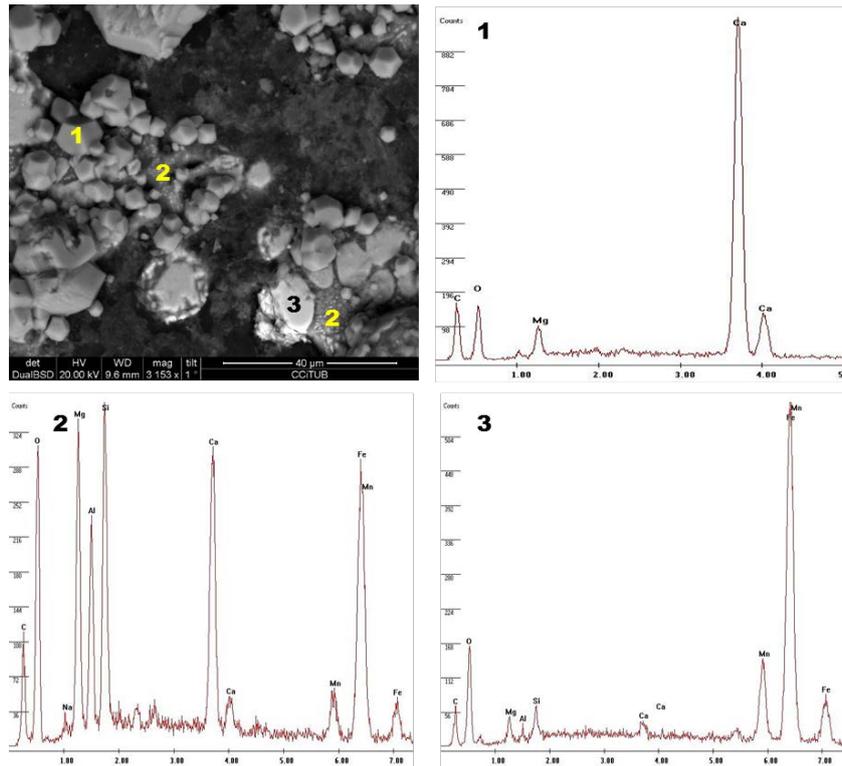


Figura 3.59: Imágenes SEM-EDS sobre partícula con superficie pulida analizada después de 10 ciclos en autoclave (2bar, 135°C y 4h)

La Figura 3.60 muestra las imágenes SEM de la zona de la grieta analizada sobre partícula de KOS t0 ensayada en autoclave. Además de la grieta paralela al poro, se observan grietas normales a las mismas, ver la segunda imagen que muestra el detalla del punto 1 de la Figura 3.60. En este caso se analizan dos zonas, las cuales son:

- 1: Aglomeración de prismas que crecen de la superficie, iguales a los prismas regulares en Z1, el espectro muestra lo que podría ser cristalizaciones de los hidróxidos de calcio y/o magnesio y los carbonatos correspondientes.
- 2: Cristal en forma de flor, donde el espectro muestra principalmente Ca y Mg tanto en el centro del cristal como en el perímetro. Además, en el interior se identifica presencia en pequeñas cantidades de Si, Al y S. Los espectros del cristal en forma de flor son muy parecidos a los crecimientos prismáticos sueltos en la superficie, se diferencian en morfología, la flor es como una aglomeración de prismas.

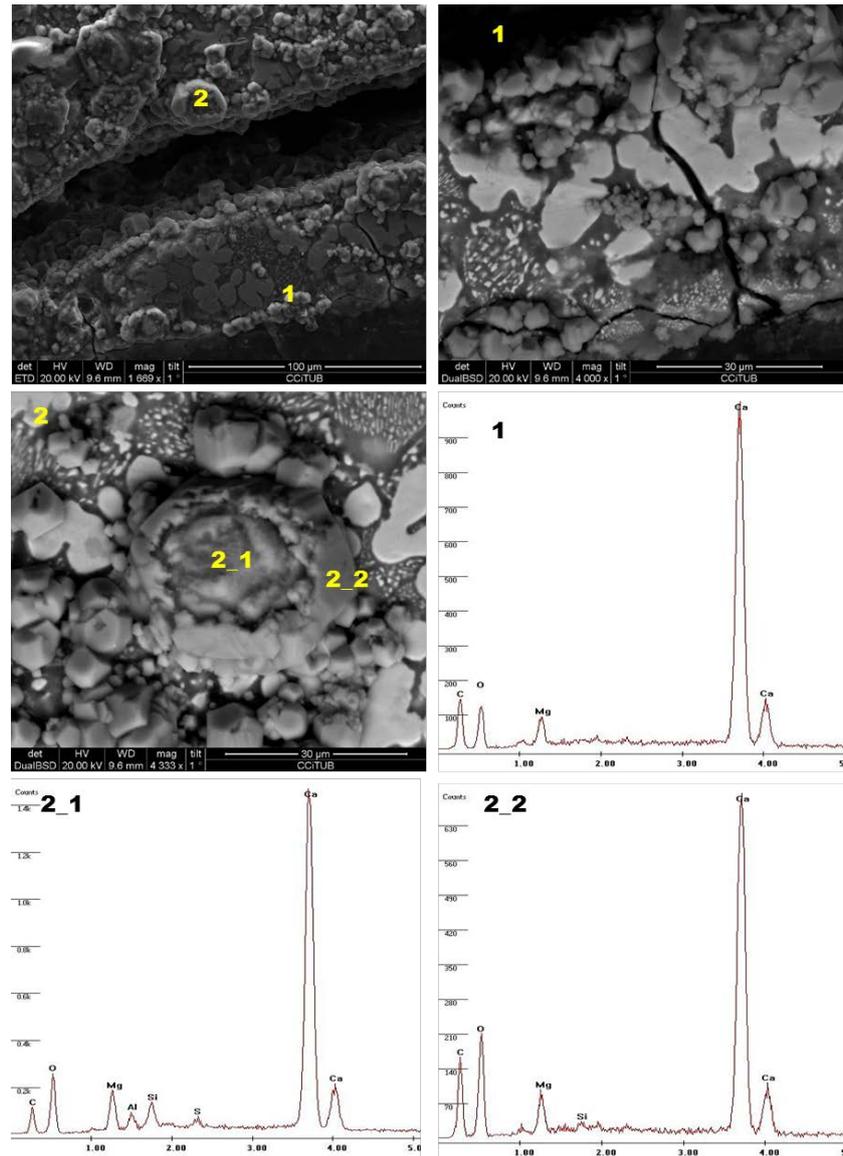


Figura 3.60: Imágenes SEM-EDS sobre partícula con superficie pulida analizada después de 10 ciclos en autoclave (2bar, 135°C y 4h)

La Figura 3.61 muestra una imagen de la zona con tonalidad más clara, Z3, en la superficie de la partícula ensayada en autoclave. Igualmente, se analizan tres puntos, los cuales son:

- 1: Cristal de forma prismática alargada, en el espectro aparece calcio principalmente, por lo que puede corresponder a un carbonato cálcico.
- 2: Forma prisma-cubo, podría ser cristalizaciones de los hidróxidos de calcio y/o magnesio y los carbonatos correspondientes.
- 3: Fondo de las protuberancias, o superficie donde se observan los elementos de la matriz de solución sólida, con picos altos de Fe.

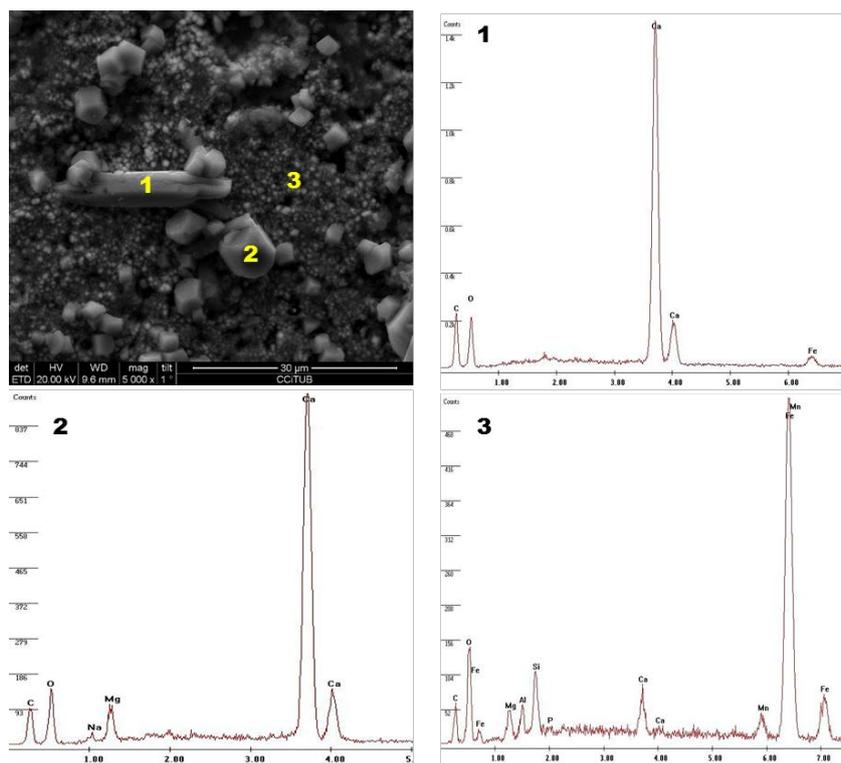


Figura 3.61: Imágenes SEM-EDS sobre partícula con superficie pulida analizada después de 10 ciclos en autoclave (2bar, 135°C y 4h)

3.6.2.3 Microsonda electrónica de barrido, EPMA

Con la técnica analítica de microsonda electrónica de barrido, EPMA, se configura el equipo detallando qué elementos se buscan en el material, y se obtiene como resultado la cantidad de cada uno de esos elementos, expresado en % en peso, en cada micro-volumen analizado. En este trabajo, los elementos analizados han sido los siguientes (expresados en óxidos): SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Cr₂O₃, MgO, Na₂O, FeO, MnO, K₂O, CaO.

Se realiza el estudio sobre 4 muestras de partículas individuales: KOS t0 0/25; CKOS t18 0/25; KOS t18 0/25; KOS t18 0/25 AE. La Tabla 3.9 recoge la relación de puntos analizados sobre cada muestra.

Tabla 3.9: relación de muestra, número de puntos analizados e imagen de EPMA de la primera sesión

Muestra	Nº de puntos
KOS t0	0-31
CKOS t18	32-75
KOS t18	76-109
KOS t18 AE	110-173

En la siguiente Tabla 3.10 se van a mostrar los promedios de cada óxido (expresados en % en peso) para cada partícula estudiada junto al obtenido en fluorescencia de rayos X, FRX.

Tabla 3.10: Promedios de los óxidos analizados de los puntos analizados en cada partícula

%	KOS t0	KOS t18C	KOS t18	KOS t18 AE	FRX
SiO2	9,62	14,58	12,40	15,83	11,75
Al2O3	11,34	11,18	10,68	9,96	9,15
TiO2	0,39	0,47	0,95	0,72	0,71
Cr2O3	2,67	4,62	4,19	1,83	2,89
MgO	3,17	3,73	3,53	2,78	4,10
Na2O	0,06	0,12	0,13	0,12	0,06
MnO	6,54	4,64	6,12	5,63	5,50
FeO	46,92	23,80	40,92	32,62	36,05
CaO	16,72	26,11	20,46	27,61	24,34

Como se puede observar en la Tabla 3.10, hay una correspondencia entre los resultados obtenidos por EPMA y FRX. Es claro que existen diferencias ya que en la técnica de EPMA se analizan de forma específica una serie de puntos sobre una partícula, luego el promedio de la composición química de esta colección de volúmenes de una única partícula puede no ser representativa de la muestra analizada en forma de polvo mediante FRX.

En las imágenes obtenidas en EPMA, visualmente se aprecian las formas morfológicamente diferentes, las cuales se muestran en la Tabla 3.11 y la Figura 3.62.

Tabla 3.11: Clasificación de las fases minerales, morfológicamente diferentes a la vista en EPMA

T1	Dendritas blancas y partículas de forma ovalada o irregular.
T2	Partículas de color gris claro, forma regular o partícula en el interior de las dendritas, lo que identificamos como inclusión de cromo.
T3	Fondo negro continuo y liso.
T4	Fondo oscuro (gris muy oscuro), superficie rugosa y normalmente forma cerrada elíptica. Silicatos de calcio.
T5	Fondo liso, negro con dendritas finas, sería el 3 con dendritas transversales o muy finas o refinadas.
T6	Inclusión blanca, inclusión de hierro
T7	Borde gris claro alrededor de inclusión blanca (T6)
T8	Carbonatos, en los bordes de partícula o poro.

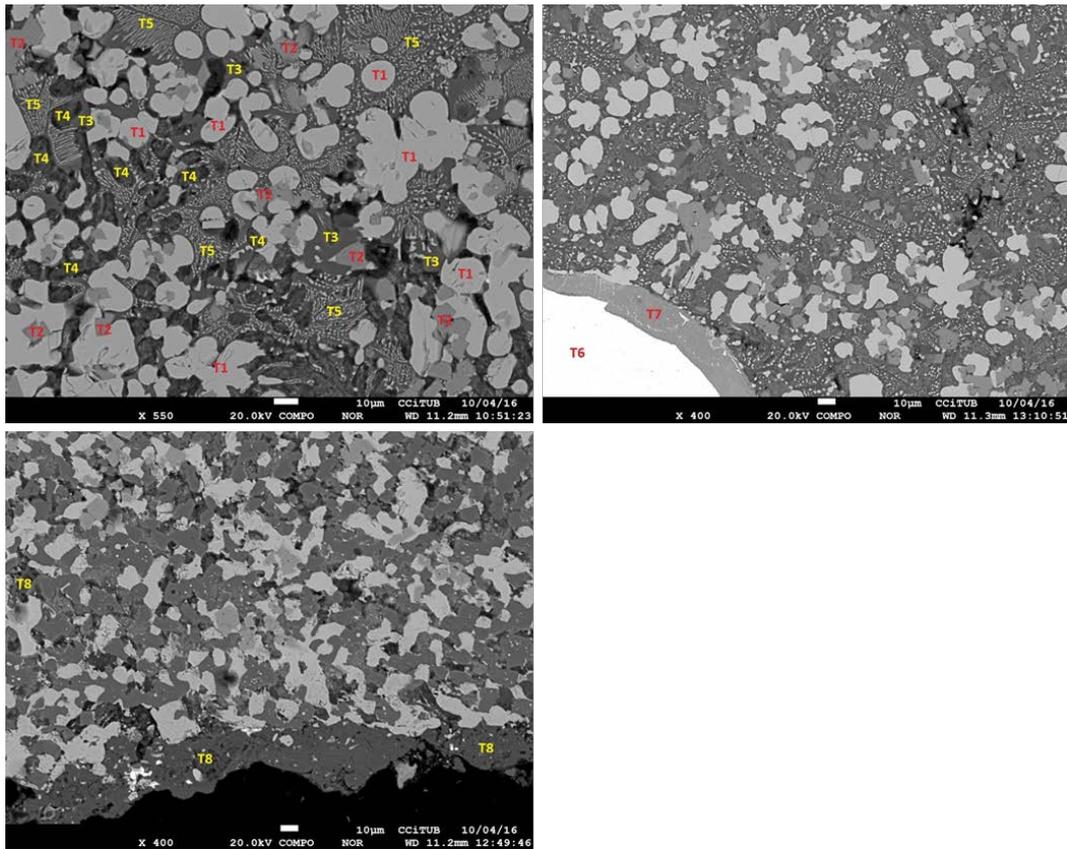


Figura 3.62: Clasificación morfológica de las fases minerales en EPMA, visualmente diferentes.

A continuación, se intenta relacionar los diferentes tipos de fases morfológicamente identificados visualmente en las imágenes de EPMA, con las fases cristalinas identificadas en DRX y SEM-EDS, ver Tabla 3.12. Las hipótesis de partida son:

- Por el análisis SEM-EDS las fases identificadas por T1, las dendritas blancas, corresponden a las fases cristalinas de hierro, esto es Wustita o Magnetita, o fases que contienen hierro, esto es Magnesioferrite y Calcioferrite (Calcium Iron Oxide).
- Los puntos señalados como T2 (alto contenido de cromo) en una primera instancia no los podemos asociar a ninguna fase cristalina, ya que en DRX no hemos detectado fase mineral que contenga Cr. Se debe recordar que la cantidad de Cr_2O_3 en FRX en promedio de las muestras de KOS ha sido 2,14% en peso, quizás demasiado bajo como para identificar fases cristalinas de cromo en DRX. En microscopia sí que se han encontrado fases con el pico de Cr alto, en morfología semejantes a los puntos T2 en las imágenes de EPMA.
- Los puntos asignados a T3, fondo liso, negro y continuo, intuimos que son fases del grupo de melilitas: identificadas en DRX como Gehlenite y Akermanite, o bien óxidos de aluminio y calcio (Identificado en DRX como Aluminium Calcium Oxide).
- Los puntos de tipo T4 serían de la familia de silicatos, que en DRX hemos identificado los siguientes componentes mineralógicos: Larnite, Calcium Silicate, Merwinite, Wollastonite y Monticellite.
- Los puntos de tipo T5, a priori, creemos que son iguales a los de tipo 3, T3, del grupo de las melilitas, pero con dendritas incluidas.

- Los puntos del tipo T6 y T7, son inclusiones de hierro, específicamente, los T6 son inclusiones de hierro metálico, y los T7 son como la disolución de éste en la matriz de la escoria.
- Los puntos de tipo 8, T8, creemos que son producto de la carbonatación, carbonatos, que en difracción se ha identificado como Magnesita o Calcita.

Tabla 3.12: Relación de los tipos de fases morfológicamente diferentes en imágenes de EPMA con las fases identificadas en DRX

T1	Wustite (FeO) Magnetite ($\text{Fe}_{2,962}\text{O}_4$) Magnesioferrite (MgFe_2O_4) Calcium Iron Oxide (CaFe_2O_4)
T2	Cromita
T3	Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) Gehlenite magnesian Akermanite
T4	Calcium Silicate (Ca_2SiO_4) Larnite ($\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$) Merwinite ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$) Wollastonite (CaSiO_3) Monticellite (CaMgSiO_4 ; $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$)
T5	\approx T3
T6;T7	Fe y solución solida de alto Fe
T8	Magnesite (MgCO_3) y Calcita (CaCO_3)

Para comprobar que efectivamente estas formas pueden corresponder a los minerales obtenidos en DRX, se aplica la siguiente metodología:

- Primero clasificar los puntos analizados en EPMA según forma morfológica, esto es, según la morfología del volumen analizado en EPMA.
- Transformar la composición química, expresado en óxidos en % en peso, en fórmula química general del tipo de fase que intuimos que corresponde. La conversión se hace para cada punto analizado y clasificado como sigue:
 - La cantidad de cada elemento (% en peso) lo transformamos en cantidad de moles de elemento (%). Para ello, lo único que necesitamos es el peso molar del óxido común.
 - Obtenemos el conjunto de números de átomos de oxígeno asociados con cada uno de los cationes.
 - Normalizamos el conjunto de número de átomos de oxígeno para cada catión, para que la suma de total de ellos sea igual al número de oxígenos de la fórmula empírica general.
 - Calcular el número de cationes, unidades atómicas de cada elemento, asociados con cada oxígeno, para ello se multiplica el número de oxígenos normalizado para cada elemento con la relación del catión al oxígeno en el óxido inicial.

De esta forma obtenemos la formula química partiendo de la composición química para cada punto analizado. Una vez que tenemos la formula química, verificamos que la suma de los cationes es igual a la cantidad de cationes en la formula química general. A la hora

de hacer esta comprobación, damos por válidos aquellos que estén dentro del intervalo de confianza $\pm 10\%$.

Aplicando esta metodología, entre los puntos visualmente identificados como Tipo 1, las dendritas de hierro, cuya fórmula coincide con la de Wustita son los presentados en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13: Relación de puntos determinados como fase mineralógica Wustita

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	MnO	FeO	CaO	K ₂ O	Total
2	0,03	0,41	0,35	1,77	5,23	0,00	11,00	80,15	0,65	0,00	99,58
4	1,84	0,70	0,33	1,43	5,57	0,00	10,12	73,84	3,60	0,01	97,44
11	0,12	1,00	0,54	1,74	5,21	0,11	10,93	79,19	0,99	0,00	99,84
13	0,16	0,48	0,39	1,50	4,09	0,03	10,89	79,65	0,78	0,00	97,98
37	0,06	0,46	0,18	1,79	10,92	0,00	12,69	70,52	0,85	0,00	97,47
43	1,35	1,18	5,59	1,13	7,09	0,00	9,01	62,93	7,97	0,00	96,25
44	2,09	1,92	0,23	1,53	8,20	0,00	11,66	69,96	2,58	0,00	98,17
45	0,06	0,58	0,19	1,05	9,12	0,00	14,00	71,54	0,79	0,00	97,32
50	0,07	0,49	0,30	1,45	9,81	0,00	13,54	73,07	0,59	0,00	99,33
55	0,04	0,64	0,40	1,61	8,52	0,09	12,50	73,14	0,43	0,00	97,37
61	1,91	3,45	0,15	0,08	4,81	0,02	11,96	65,33	4,74	0,01	92,45
71	0,06	0,70	0,04	1,50	7,78	0,02	15,54	69,53	1,67	0,00	96,84
72	1,82	4,13	0,45	1,78	6,33	0,06	13,52	61,87	5,02	0,00	94,98
74	0,07	1,33	0,28	2,40	7,65	0,01	15,71	69,65	1,08	0,00	98,20
90	0,08	0,36	0,20	2,31	5,75	0,04	14,21	77,98	0,66	0,00	101,59
119	4,86	5,61	0,26	1,50	4,35	0,01	10,27	61,97	10,24	0,00	99,07
123	5,09	2,59	0,52	2,08	5,35	0,03	11,35	67,90	6,10	0,00	101,00
132	0,93	1,96	0,40	1,45	5,71	0,00	12,31	74,70	1,96	0,00	99,42
141	0,05	0,51	0,31	1,50	5,70	0,04	13,19	77,82	0,73	0,00	99,85

Hecha la transformación desde composición química a fórmula química, estos puntos arrojan en promedio la siguiente fórmula química:



Más del 65% del catión es Fe, junto con casi 25% Mg y Mn, luego se puede entender que son Wustitas. Los puntos de EPMA determinados como Wustitas se pueden observar en las imágenes de EPMA, ver Figura 3.63, bajo la nomenclatura de W.

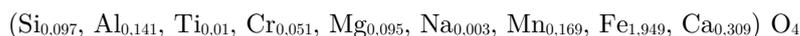
Entre los puntos identificados como T1, dentro de las dendritas, se encuentran los siguientes puntos cuya fórmula química coincide con la fórmula de Magnetita (Fe₃O₄)

Tabla 3.14: Relación de puntos determinados como fase mineralógica Magnetita

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	MnO	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Total
1	2,62	16,36	1,19	11,88	5,50	0,11	7,64	49,99	5,23	0,02	100,54
3	9,80	13,88	0,59	0,78	2,88	0,04	6,51	48,24	16,04	0,01	98,76
78	11,25	5,41	3,79	0,67	3,27	0,04	7,75	50,41	19,11	0,00	101,71
92	0,16	16,22	0,30	11,50	7,85	0,00	11,21	56,00	1,00	0,00	104,24

94	10,25	13,29	0,12	0,74	3,85	0,01	9,57	52,78	13,88	0,00	104,49
101	0,08	12,30	0,22	13,17	6,97	0,02	11,08	56,51	0,62	0,00	100,97
157	9,24	1,13	1,64	1,15	4,29	0,29	9,10	53,19	16,63	0,02	96,68
162	9,77	8,72	0,82	1,35	3,68	0,09	9,80	57,15	12,56	0,00	103,94
166	12,94	2,29	0,20	0,58	3,33	0,17	8,34	47,75	22,48	0,00	98,09
172	11,69	2,36	0,91	0,78	4,08	0,17	8,48	50,27	20,25	0,01	99,01

La fórmula química promedio de estos puntos sale lo siguiente:



Atendiendo la fórmula química, se tienen dos cationes de Fe^{+3} y el catión de Fe^{+2} habrá sido sustituido por los óxidos divalentes, Mg, Mn y Ca, puesto que la suma de estos cationes está del orden 0,6.

Los siguientes tres puntos entre el resto de las dendritas, ver Tabla 3.15, coinciden en fórmula química con ferrita de calcio (CaFe_2O_4), en la Figura 3.63 señaladas como FC.

Tabla 3.15: Relación de puntos determinados como fase mineralógica Calcium Iron Oxide (CaFe_2O_4)

No.	SiO2	Al2O3	TiO2	Cr2O3	MgO	Na2O	MnO	Fe2O3	CaO	K2O	Total
111	19,83	19,82	0,21	0,96	1,52	0,10	3,15	19,42	33,29	0,01	98,30
138	16,88	24,61	0,16	0,39	1,37	0,00	3,15	19,80	30,16	0,01	96,53
164	18,32	14,65	1,56	0,65	1,80	0,16	4,31	26,69	30,40	0,01	98,54

La siguiente fórmula química obtenida por cálculo se tiene una mol de Ca, sólo uno de Fe y destaca la alta cantidad de Si y Al.



Los de tipo 2, T2, se intuye que son fases minerales del grupo de Espinelas, cuya fórmula química general es de la forma AE_2O_4 , en función del catión E se distinguen tres series principales dentro del grupo:

- Espinelas, donde E es aluminio, (E=Al)
- Magnetitas, donde E es hierro, (E=Fe)
- Cromitas, donde E es cromo, (E=Cr)

El catión A puede ser Mg, Fe^{+2} , Mn^{+2} y Zn.

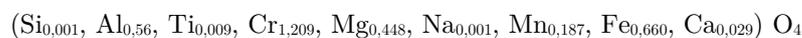
Entre los puntos identificados como T2, identificamos los siguientes puntos como Cromitas, Tabla 3.16, presentan en promedio más de 45% en peso de Cr_2O_3 .

Tabla 3.16: Relación de puntos determinados como fase mineralógica Cromita

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	MnO	FeO	CaO	K ₂ O	Total
46	0,00	13,92	0,45	36,87	10,77	0,03	6,40	27,79	1,08	0,01	97,32
49	0,05	14,88	0,38	45,11	10,85	0,01	5,00	20,99	0,64	0,01	97,91
73	0,05	16,74	0,45	37,94	6,98	0,00	7,62	27,27	0,88	0,00	97,93

75	0,04	14,78	0,27	48,29	7,23	0,06	6,77	20,61	0,70	0,00	98,75
103	0,05	9,19	0,22	55,92	8,19	0,00	6,47	18,72	0,61	0,01	99,39

La fórmula química de estos puntos queda como sigue:



En los siguientes puntos T2 encontramos mayor contenido de hierro (63,10%FeO), luego asociamos como magnetitas, las cuales se muestran en la Tabla 3.17.

Tabla 3.17: Relación de puntos determinados como fase mineralógica Magnetita

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	MnO	FeO	CaO	K ₂ O	Total
7	0,94	1,77	0,43	1,98	5,00	0,00	10,65	77,59	1,81	0,00	100,17
9	5,90	7,27	0,30	1,52	3,38	0,01	7,85	58,88	13,02	0,00	98,13
10	0,31	13,82	0,38	22,02	5,63	0,00	7,55	48,23	0,83	0,00	98,76
14	5,80	10,12	0,34	1,45	3,89	0,00	8,75	62,69	9,19	0,00	102,23
42	8,99	9,35	3,89	0,58	3,83	0,06	7,64	48,93	17,71	0,01	100,98
87	0,17	0,19	0,05	1,12	5,53	0,00	13,97	78,61	0,90	0,00	100,54
104	5,17	5,43	0,14	1,41	4,06	0,12	10,85	66,80	7,74	0,00	101,72

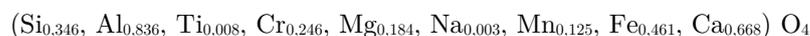


Finalmente, quedan otros puntos T2 donde el contenido de hierro y cromo baja, pero aumenta la de aluminio, éstos se presentan en la Tabla 3.18.

Tabla 3.18: Relación de puntos determinados como fase mineralógica Espinelas

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	MnO	FeO	CaO	K ₂ O	Total
6	10,07	18,80	0,47	15,24	3,05	0,07	4,74	28,58	17,49	0,01	98,52
8	14,41	21,47	0,27	1,27	1,52	0,00	4,61	33,59	23,70	0,00	100,84
54	13,11	20,03	0,27	5,06	4,15	0,08	3,91	21,02	25,95	0,01	93,59
91	5,86	29,42	0,38	17,72	6,92	0,02	5,38	21,16	11,15	0,00	98,01
95	4,22	22,91	1,04	22,45	6,71	0,00	6,77	29,83	6,37	0,02	100,32

La fórmula química general en promedio de estos puntos queda:



Las fases minerales determinadas como Cromitas han sido denominadas como Cr en las imágenes de EPMA, ver Figura 3.63, las Magnetitas como M, y las Espinelas como E.

Los compuestos de tipo tres, T3, intuimos que son del grupo de mineral Melilitas. Cómo se ha mencionado en el apartado de SEM, los minerales de este grupo presentan la fórmula general Ca₂M(XSiO₇); Donde M = Mg, Al, raramente pueden ser Fe, B, Zn, Be, Si, etc., y X = Si, Al, pero, raramente Be or B. Se trata de una solución sólida, donde en los extremos se tienen los minerales Gehlenita y Akermanita, los más abundantes de este grupo. La fórmula general de Gehlenita es Ca₂Al₂SiO₇ y de Akermanita Ca₂MgSi₂O₇, y en este

intermedio hay toda una serie de minerales cuya fórmula está entre $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ y $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$.

Entre los puntos identificados como T3, los siguientes puntos son ejemplos claros de Gehlenita atendiendo la fórmula química, los resultados se muestran en la Tabla 3.19.

Tabla 3.19: Relación de puntos determinados como fase mineralógica Gehlenite

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	MnO	FeO	CaO	K ₂ O	Total
40	21,57	32,90	0,13	0,01	0,62	0,01	0,31	3,04	39,54	0,00	98,12
47	21,97	29,10	0,16	0,12	1,35	0,03	1,58	9,58	36,03	0,00	99,92
52	22,50	30,96	0,17	0,00	1,00	0,05	0,56	5,02	38,58	0,01	98,86
64	20,51	30,98	0,40	0,17	0,48	0,03	1,11	7,34	36,16	0,00	97,17
65	22,02	32,92	0,12	0,03	0,33	0,02	0,24	2,26	38,62	0,00	96,55
69	21,75	33,87	0,24	0,00	0,38	0,00	0,23	2,51	38,61	0,00	97,58
152	21,20	22,46	0,28	0,43	1,20	0,03	2,98	17,72	33,74	0,00	100,04
153	20,86	27,96	0,20	0,19	0,95	0,03	1,91	11,19	34,85	0,01	98,16

La fórmula química en promedio de los puntos determinados como Gehlenita queda así:



La fórmula química en promedio coincide con la teórica general de Gehlenita. Casi dos unidades atómicas de Ca, una de Si y presentan relativamente bajo contenido de Al, respecto la teórica que serían 2, pero el hierro está sustituyendo parte del catión de Al. Las Gehlenitas se han denominado con G en las imágenes de EPMA, ver Figura 3.63.

En difracción de rayos X se han identificado otras dos fases del grupo de Melilitas, Akermanite-Gehlenite con fórmula química $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0,5} \text{Al}_{0,5})(\text{Si}_{1,5} \text{Al}_{0,5} \text{O}_7)$ y Gehlenite-magnesian $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0,25} \text{Al}_{0,75})(\text{Si}_{1,25} \text{Al}_{0,75} \text{O}_7)$. Las fases anteriores difractan en los mismos ángulos que las Gehlenitas, por lo cual es posible las variaciones en contenidos de Mg o Ca sean bajos y no se han encontrado ejemplos de estas fases entre los puntos analizados por EPMA.

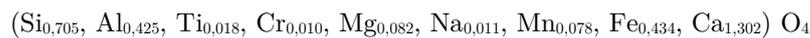
En relación a los compuestos del tipo 4, T4, los puntos cuya fórmula coincide con la fórmula general de silicatos bicálcico (Calcium silicate o bien Larnite) serían los siguientes y están recogidos en la Tabla 3.20.

Tabla 3.20: Relación de puntos determinados como fase mineralógica silicatos de bicálcico

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	MnO	FeO	CaO	K ₂ O	Total
19	23,88	10,49	0,23	0,33	1,61	0,09	3,00	18,90	36,19	0,04	94,75
20	15,34	11,60	0,27	0,53	1,98	0,01	4,76	32,25	30,70	0,01	97,46
22	18,66	18,07	0,33	0,74	1,23	0,15	3,93	28,89	22,87	0,07	94,95
27	14,10	17,33	0,27	0,69	1,45	0,08	4,66	34,74	24,19	0,00	97,51
39	30,88	1,67	0,15	0,00	0,97	0,40	1,12	3,76	55,10	0,02	94,08
41	29,79	1,50	0,18	0,12	1,54	0,33	1,65	4,04	50,24	0,03	89,42
48	30,67	0,33	0,13	0,07	0,97	0,40	0,90	2,14	55,67	0,03	91,30
56	29,83	1,61	0,15	0,12	1,31	0,29	1,62	7,99	50,11	0,02	93,04

57	24,47	10,45	0,18	0,19	2,96	0,14	3,41	19,93	37,37	0,00	99,10
62	25,34	1,21	0,75	0,06	0,42	0,24	0,92	3,27	46,44	0,02	78,66
70	25,99	18,34	0,25	0,03	0,31	0,12	0,73	4,14	46,09	0,01	96,00
79	17,48	17,15	1,51	0,41	2,79	0,20	4,81	30,41	28,10	0,02	102,87
85	23,18	9,85	0,26	0,24	1,71	0,23	3,82	19,76	38,80	0,01	97,87
93	12,19	27,54	0,46	1,53	4,44	0,00	5,31	28,09	20,97	0,01	100,54
97	18,52	14,25	2,22	0,17	2,02	0,00	4,90	25,64	30,98	0,00	98,70
99	19,51	23,49	0,44	0,69	2,98	0,21	3,51	17,23	32,39	0,01	100,48
108	28,28	2,43	2,63	1,83	1,80	0,40	1,66	5,01	50,51	0,03	94,59
115	30,88	0,27	0,29	0,16	1,37	0,40	1,17	3,18	54,45	0,04	92,21
120	17,00	22,82	0,23	0,44	1,05	0,00	2,04	13,30	33,88	0,00	90,75
130	18,79	26,10	0,27	0,67	1,43	0,03	2,70	17,12	31,33	0,00	98,43
135	20,31	28,53	2,68	0,12	0,55	0,00	0,35	3,57	39,21	0,01	95,32
143	27,42	2,86	0,15	0,25	1,71	0,33	1,99	8,70	49,22	0,02	92,65
146	21,70	16,94	5,36	0,26	0,96	0,05	0,71	4,00	44,13	0,01	94,13
148	21,92	29,13	0,23	0,12	0,71	0,03	1,04	6,94	36,92	0,00	97,04
151	16,00	12,07	0,55	0,76	2,73	0,14	6,63	38,12	25,17	0,01	102,18
156	29,26	0,18	0,22	0,00	2,54	0,33	1,82	5,67	51,66	0,03	91,71
161	19,42	15,32	0,19	0,36	1,96	0,05	3,22	18,44	36,63	0,01	95,59
163	28,18	5,27	0,21	0,14	0,59	0,23	1,18	5,86	51,22	0,01	92,90
165	20,90	6,87	2,97	0,57	2,13	0,26	4,09	23,32	35,04	0,01	96,16
167	20,05	3,32	0,30	0,76	3,52	0,19	6,31	35,73	29,45	0,00	99,63
168	20,24	10,09	0,60	0,51	2,27	0,10	4,68	26,46	32,85	0,00	97,79
169	18,85	10,55	0,26	0,47	2,17	0,21	4,80	27,60	31,81	0,02	96,73

La fórmula química en promedio de todos los puntos determinados como silicatos bicálcicos queda así:



Como se puede ver, las unidades atómicas de Si y Ca están bajas comparando con la fórmula general ideal, que son 1 y 2 respectivamente. Sí que se mantiene la relación $\text{Ca}/\text{Si}=1,85 \approx 2$. En las imágenes se han denominado con S los silicatos de calcio, y se pueden ver en la Figura 3.63.

Los puntos analizados como inclusiones de hierro metálico presentan un contenido de 128% en peso de FeO, efectivamente se puede comprobar que se trata de hierro metálico, ver Tabla 3.21.

Tabla 3.21: Relación de puntos determinados como hierro metálico

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	MnO	FeO	CaO	K ₂ O	Total
76	0,04	0,00	0,03	0,00	0,00	0,05	0,08	128,06	0,02	0,01	128,29

Los bordes pertenecientes a la inclusión de hierro metálico, en las imágenes de color más oscuro tirando a grisáceo, son producto de la difusión del Fe en la matriz de escoria, por lo

cual su composición es altamente compleja. Los resultados del análisis se muestran en la Tabla 3.22.

Tabla 3.22: Relación de puntos determinados como borde de hierro metálico

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	MnO	FeO	CaO	K ₂ O	Total
77	0,23	0,11	0,01	0,09	0,10	0,30	0,80	77,29	0,73	0,03	79,68
84	0,20	0,11	0,04	0,06	0,00	0,18	0,13	77,41	0,53	0,03	78,68

La fórmula química en promedio de los puntos queda:



Los puntos de EPMA que corresponden a inclusiones de hierro metálico se han denominado como Fe, y se muestran en la Figura 3.63.

Finalmente, los compuestos correspondientes a los puntos tipo 8, T8, suponemos que son producto de la carbonatación, son puntos analizados en el borde de la partícula CKOS t18. Como se puede ver en los resultados de EPMA sobre estos puntos, ver Tabla 3.23, el contenido total en peso de los diferentes óxidos es inferior a 68%, por lo que se intuye que existen compuestos carbonatados.

Entre los puntos analizados encontramos diferencias en el contenido de sílice, hay tres puntos (34, 35 y 36) que parecen silicatos bicalcicos con exceso de sílice y carencia de calcio, tal como indica van Zomeren en su trabajo [46]. En cambio, los puntos 32 y 60 presentan en su composición química prácticamente en su totalidad CaO. El punto 33 está en un valor medio, esto es, su fórmula química coincide con la de un silicato bicalcico con carencia de calcio.

Zomeren y otros [46] indican que el fenómeno de carbonatación es un fenómeno de superficie que tiene lugar en dos pasos: primero hay disolución de calcio desde los minerales que lo contienen y a posteriori se da el fenómeno de precipitación de calcita (debido a la reacción de la cal disuelta con el carbonato disuelto) en la superficie de la partícula. Entre los puntos encontrados como carbonatos, obtenemos ejemplos de este último hecho, los puntos 32 y 60 son ejemplos de calcita en la superficie, los puntos 33, 34, 35 y 36 de silicatos bicálcicos donde el calcio ha sido disuelto en parte, en menor grado en el punto 33. Los puntos carbonatados, mencionados anteriormente, se marcan con C y se pueden observar en la Figura 3.63.

Tabla 3.23: Relación de puntos determinados como carbonatos de calcio

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	MnO	FeO	CaO	K ₂ O	Total
32	1,80	0,23	0,00	0,05	0,18	0,14	0,17	1,33	51,01	0,03	54,93
33	17,11	0,67	0,18	0,01	2,05	0,29	1,39	2,29	37,08	0,08	61,16
34	31,58	0,61	0,16	0,34	1,55	0,33	1,04	3,32	26,75	0,09	65,78
35	34,64	0,26	0,23	0,03	1,51	0,16	0,86	3,02	27,23	0,08	68,03
36	30,39	0,25	0,19	0,09	1,42	0,19	0,96	3,08	28,82	0,07	65,48
60	4,68	0,51	0,07	0,00	0,27	0,17	0,12	1,39	47,00	0,02	54,22

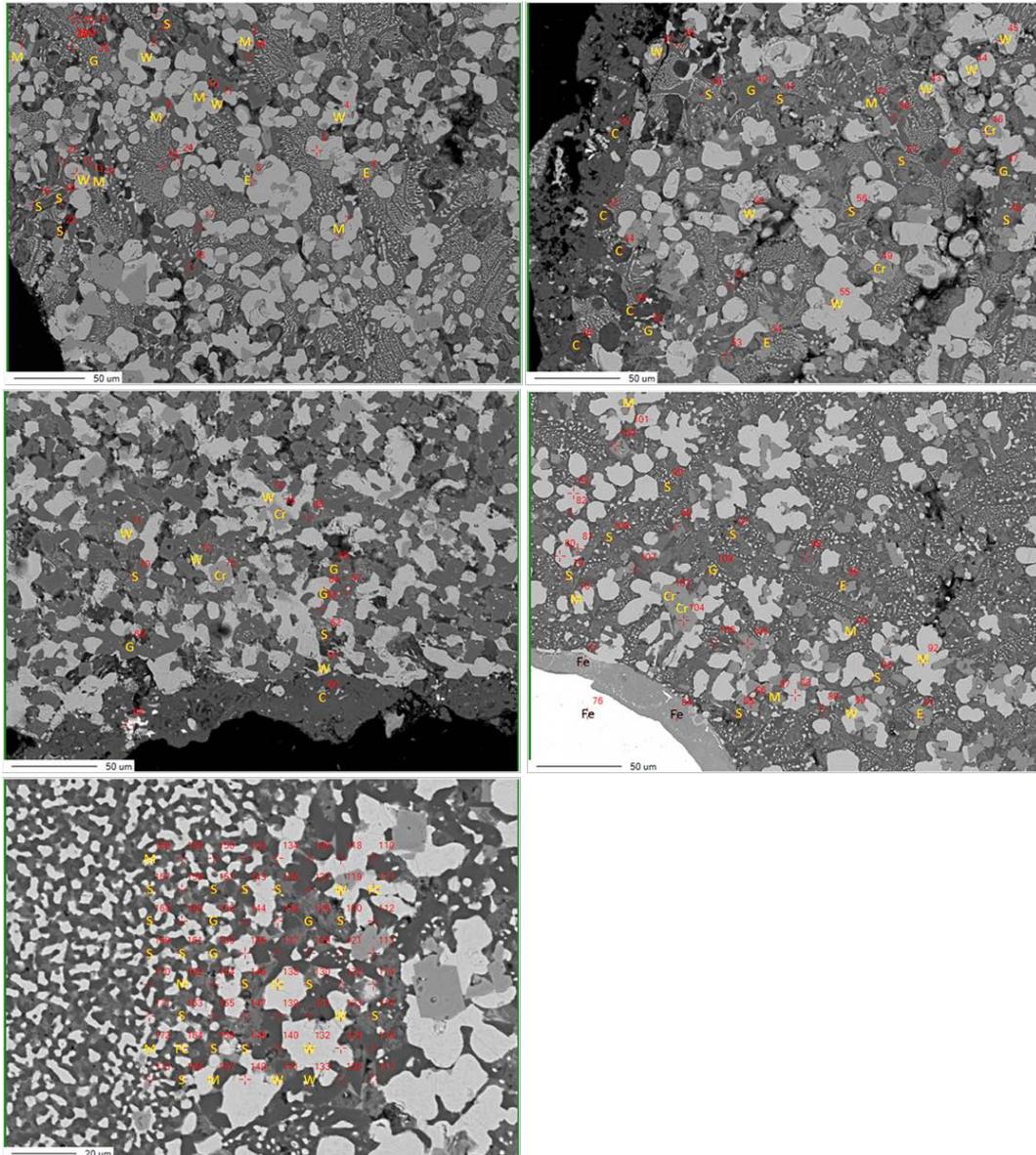


Figura 3.63: Imágenes de EPMA con las fases determinadas: W Wustita, Cr Cromitas, M Magnetita, E Espinelas, G Gehlenita, S Silicatos bicálcicos, FC Ferrita de Calcio, Fe hierro metálico, C carbonatos de calcio.

3.7 Conclusiones

Analizados los resultados de los ensayos de caracterización microestructural de KOS y las subfracciones a dos tiempos de maduración (estado fresco y 18 meses de maduración a la intemperie) se extraen las siguientes conclusiones:

En cuanto al contenido de cal libre, mediante el método de compleximetría recogida en la norma UNE-EN 1744-1, se puede decir que los contenidos de cal libre en KOS son bajos, obteniendo un valor máximo de 0,6% en peso en la muestra KOS t0 0/25mm. Además, la desviación estándar entre las réplicas de la misma muestra es alta, llegando a valores de

desviación típica por encima de 60% del valor promedio, incluso hasta 89% en la muestra KOS t0 11,2/25mm.

En cuanto al contenido de cal en función de la fracción, la fracción fina 0/4mm es la que contiene más cal libre, seguida por la fracción KOS 4/11,2 y la fracción que menos cal libre presenta es la gruesa 11,2/25. Esta tendencia se repite en los dos tiempos de maduración de KOS estudiados (estado fresco y 18 meses).

Las muestras de KOS t18 contiene menos cal libre que las muestras frescas KOS t0 a igualdad de fracción. Luego, el envejecido de KOS en bidones herméticos durante 18 meses, supone un descenso en el contenido de cal libre.

No hay diferencias significativas en el contenido de cal libre entre la muestra antes y después de ser ensayada en el ensayo de expansión a vapor UNE-EN 1744-1. Después de pasar por el ensayo de expansión el contenido de cal libre se reduce (a excepción de KOS Cilindro AE y KOS t0 11,2/25 AE), la máxima diferencia se tiene en las muestras KOS t18 0/4 y KOS t18 4/11,2 y es del orden de 0,12%.

Los contenidos de portlandita obtenidos a partir del análisis de termogravimetría, TGA, son superiores a las cantidades de cal libre obtenidos por compleximetría, esto imposibilita conocer la cantidad de cal libre presente en KOS en forma de óxido, CaO.

La aplicación de la técnica de termogravimetría sobre KOS ha sido compleja, con resultados en algunos casos contradictorios. El alto contenido de hierro y la heterogeneidad mineral en KOS, dificultan realizar una exacta asignación de variación de peso a una única transformación de fase mineral en el intervalo de temperatura correspondiente. Este hecho pone en evidencia los posibles errores de interpretación de los resultados de TGA sobre la muestra de EHAE.

Analizando las termogramas de KOS t0 antes y después del ensayo de expansión, la cantidad de portlandita aumenta con el ensayo. Sin embargo, la cantidad de cal libre disminuye. Este último comportamiento, hace pensar que hay fases solubles o hidratables de cal en KOS, que efectivamente se hidratan en el ensayo de expansión, que no son extraídas por el método de cal libre recogido en UNE-EN 1744-1.

Del análisis de estequiometría a partir de la reducción de peso en TGA de las diferentes muestras KOS t0 antes y después del ensayo de expansión, se concluye que las formas hidratadas y carbonatadas de CaO aumentan con el ensayo de expansión. Los productos hidratados de magnesio, brucita, aumentan en mayor proporción que la portlandita en el ensayo de expansión a vapor, disminuye la cantidad de magnesita.

Del experimento de solubilidad de elementos mayoritarios (Ca, Si, Al, Mg y Mn) en agua destilada, se tiene que los elementos mayoritarios se liberan por disolución con un lavado inicial de Ca. Además, bajo una relación líquido sólido, L/S, de 40 se liberan 0,59% de CaO en KOS t0. Esto indica que KOS t0 en dos ciclos, bajo una relación L/S=20 con renovación de agua destilada cada 24h, libera la misma cantidad de cal que la cantidad de cal libre obtenido por el método normalizado UNE-EN 1744-1. El 7% de la cal que contiene KOS ha sido liberada, así como el 5% de sílice y 1% de aluminio con L/S acumulada de 173,651/kg en 8 ciclos de 25h.

Del estudio de las fases presentes en la escoria, sus fracciones y las muestras envejecidas, por medio de la técnica de difracción de rayos X, se puede decir que se trata de un material complejo con un número elevado de fases y solapamientos que dificulta su correcta identificación. También se observa la presencia de un alto contenido de fase amorfa en todas las muestras, lo que incrementa la complejidad del material. Por medio de esta técnica se han identificado fases similares pertenecientes a diferentes familias, como pueden ser las Gehlenitas, los Silicatos de Calcio, los Aluminatos de Calcio y las Magnetitas, entre otras. Es de resaltar, que las fases que se atribuyen como principales generadoras de la expansión (MgO y CaO) muestran intensidades bajas y se han encontrado solapadas con otras fases.

Con la técnica de difracción de rayos X también se han podido observar cambios en las fases cristalinas y amorfas después del proceso de envejecido, es decir en las muestras KOS t18, como también en las muestras analizadas después del ensayo de expansión. En estas últimas muestras los cambios observados presentan mayor evidencia y, estos cambios se dan en las fases Wustitas, las cuales disminuyen en intensidad y en las fases Magnetitas que presentan incrementos. Las fases tipo Gehlenitas y de esta familia, como los Silicatos presentan disminución igualmente. Un hecho llamativo es que no se observan incrementos en los picos relaciones con las fases hidratadas o carbonatadas, como pueden ser la Portlandita o la Brucita, situación que puede explicarse por el gran fondo amorfo presente en las fases o porque el cambio de éstas es inferior al 2%.

En relación al estudio realizado por SEM-EDS se puede concluir que se la escoria presenta una morfología compleja, compuesta por diferentes fases. De forma simplificada las fases identificadas, en las muestras de KOS t0, pueden ser clasificadas en:

- Fase con formas ovaladas y bordes irregulares de coloración gris muy clara (casi blanco) donde se identifican mayoritariamente Fe y Mn.
- Fase de cristalización dendrítica, con coloración y composición química semejante a las formas ovaladas descritas anteriormente.
- Fase de forma más rectilínea, de coloración gris donde se identifican elementos tales como Fe, Mn, Cr y Al.
- Fase de forma irregular y superficie irregular, la cual presenta una coloración gris oscura, donde se identifican mayoritariamente Ca y Si.
- Fase matriz que aparece envolviendo las otras fases presentes, presentando una coloración muy oscura.
- Fase relativa a los poros, los cuales se encuentran de forma y dimensiones muy variables en todas las partículas.
- Fase relativa a fragmentos de refractario, compuesta principalmente por MgO.
- Fase correspondiente a inclusiones de hierro metálico, mayoritariamente de forma circular.

En la escoria envejecida por 18 meses se observan cambios en la microestructura de las partículas de escoria. Estos cambios corresponden a cristalizaciones de productos o fases de nueva formación, como se ha explicado anteriormente. Igualmente, después del envejecido, se identifican todas las fases presentes en las muestras de escoria KOS t0.

La técnica SEM-EDS ha permitido comprobar la inestabilidad de la escoria en presencia de agua (humedad). Las fases hidratadas identificadas en las muestras envejecidas en condiciones normales de temperatura (sin aporte de calor) son las siguientes:

- Cristales de hidróxido y/o carbonatos de calcio y/o magnesio, los cuales se han detectado en muestra envejecido por 18 meses con 2.2% de humedad (KOS t18), como también en la muestra KOS t0 después de 2 años en condiciones de muy baja humedad.
- Cristalizaciones de etringita en la muestra KOS t0, después de 2 años, mantenida en condiciones de muy baja humedad.
- Igualmente, en condiciones normales de temperatura y muy baja humedad se ha identificado la inestabilidad de la fase RO con la formación de una fase oxidada (óxido y/o hidróxido de hierro de coloración rojiza) asociada a las cristalizaciones de hidróxidos y carbonatos de calcio y/o magnesio.
- Finalmente, se han identificado crecimientos de cristales hexagonales en la superficie de la escoria en condiciones de baja humedad. Los cristales corresponde aluminatos de calcio hidratados, los cuales se presentan en diferentes tamaños.

Se ha podido observar la influencia del vapor de agua en las muestras de escoria, tanto en las muestras KOS t0 y KOS t18, después del ensayo de expansión con vapor se presentan puntos blancos, identificados como hidróxidos y/o carbonatos de calcio y magnesio. También se ha identificado la inclusión de refractario, con granos de Periclasa parcialmente hidratados, en una partícula de KOS t18 después del ensayo de vapor, poniendo de manifiesto la lentitud de la hidratación del óxido de magnesio, y la dificultad de descartar la expansividad potencial del material con el envejecido.

El proceso acelerado de hidratación de la escoria, con aporte de presión y temperatura (ensayos en autoclave), muestra la aparición de fisuras y grietas en las muestras, como también la formación de nuevos cristales, los cuales son productos de hidratación. En estos casos se identifican cristales de hidróxidos de calcio y magnesio y sus correspondientes carbonatos. Estos crecimientos se producen tanto en la fase matriz, como en fases tipo Wustita o Silicatos de Calcio.

Del análisis visual de las imágenes de la técnica de microsonda electrónica de barrido (EPMA), se identifican 8 compuestos morfológicamente distintos. Transformando la composición química, de los puntos analizados en EPMA de cada tipo, a la fórmula química general del compuesto mineralógico que se intuye que corresponden, se relacionan los diferentes tipos de compuestos hallados en EPMA con las fases mineralógicas identificadas en las técnicas de DRX y SEM-EDS.

De la correlación entre las técnicas de EPMA con DRX, se obtienen puntos representativos en EPMA de todas las fases identificadas en DRX. Se han mostrado en EPMA ejemplos de Wustitas, Magnetitas, Magnesio y calcio ferritas, Cromitas y espinelas, de la solución sólida del grupo de las Melilitas (Gehlenita-Akermanita), Silicatos de calcio, Hierro metálico y carbonatos. Cabe destacar la alta variación en la composición química entre los puntos determinados como un mismo compuesto mineralógico. Ejemplo de ello son los puntos correspondientes a la fase sólida Wustitas, Gehlenita-Akermanita y los diferentes silicatos de calcio. Esto corrobora que la composición mineral de la EHAE, además de la heterogeneidad de las fases minerales que presenta, cada fase mineral diverge en composición química de la fase ideal.

Capítulo 4

Expansión

4.1 Introducción

En este capítulo se estudian los efectos que tiene la inestabilidad volumétrica de la escoria de HAE. Se va a cuantificar el potencial de expansión del material KOS mediante ensayos normalizados de laboratorio, según el ensayo recogido en la norma UNE-EN 1744-1 [17], ensayo acelerado a través de vapor de agua, y el ensayo de la ASTM D4792 [69] acelerando el potencial de expansión sumergiendo el material compactado en agua a 70°C. Además, se va a cuantificar la expansión del material en estado de confinamiento sin acelerar el proceso de expansión, por un lado, bajo condiciones ambientales controladas en cámara húmeda, y por otro lado colocando el material en depósitos de hormigón en masa a la intemperie.

Desde otra perspectiva, la deformación volumétrica se puede entender como fuerza de expansión o presión de hinchamiento. Siguiendo las directrices principales de George Wang en su trabajo de cuantificación de fuerza de expansión de escorias, [40], se ha diseñado y fabricado un equipo/isocaro dotado de una célula de carga donde se registra la potencial fuerza de expansión del material caso de estudio, KOS.

Por último, se han fabricado hormigones con KOS t0 como árido (0/25mm), para estudiar el efecto que tiene la expansión del material en una matriz rígida.

4.2 Objetivos

El objetivo principal de este capítulo es estudiar los fenómenos de expansión de la escoria de acería de horno arco eléctrico (EHAE), considerando el efecto que tiene el envejecido natural de ésta (apilada a la intemperie), contribuyendo así en el conocimiento para el adecuado uso de la EHAE en la construcción.

Los objetivos específicos para alcanzar el objetivo principal son los siguientes:

- Determinar la deformación volumétrica que sufre la escoria de HAE y valorar la variación de la inestabilidad volumétrica con la maduración del material. La deformación volumétrica de la escoria de HAE se mide en las siguientes condiciones ambientales y de contorno, a diferentes etapas de maduración:
 - Cuantificar la deformación volumétrica por ensayos normalizados de laboratorio. Realizar los ensayos de expansión acelerando el proceso de hidratación mediante vapor de agua (UNE-EN 1744-1 [17]) o sumergiendo las probetas en agua a 70°C (ASTM 4792 [69]).

- Estimar la inestabilidad volumétrica de la escoria de HAE en estado de confinamiento en cámara húmeda (20°C y 95% de humedad relativa).
- Estimar la inestabilidad volumétrica de la escoria de HAE en estado de confinamiento a la intemperie.
- Cuantificar la fuerza de expansión generada por un volumen de escoria de HAE en condición de confinamiento. Comprobar si hay variación de la fuerza de expansión con la maduración del material.
- Estimar el volumen de escoria de HAE efectivamente expansiva: Realizar el ensayo de expansión en autoclave para sacar el ratio de ruptura (R%), extrapolar este valor para obtener el volumen expansivo real de la escoria de HAE)
- Diseñar y fabricar hormigón con escoria de HAE. Caracterizar mecánica y físicamente el hormigón con árido siderúrgico. Determinar la expansión a largo plazo de los hormigones con escoria de HAE. Evaluar la integridad del hormigón con escoria de HAE sometiendo a siete ciclos de autoclave a 135°C y 2,5 bares de presión durante 4 horas (expansión acelerada).

4.3 Estado del conocimiento

Uno de los defectos que presentan los áridos siderúrgicos para su utilización en construcción es la inestabilidad volumétrica, principalmente debido a los componentes expansivos que contiene. La problemática es mayor cuando son utilizadas en una matriz rígida, como es el hormigón, ya que la expansión de las partículas de escoria puede causar esfuerzos internos que generan problemas de fisuración y posiblemente fallos en las estructuras [70].

La inestabilidad volumétrica de las escorias de acería ha sido asignada principalmente a la hidratación de ciertos componentes mineralógicos presentes en las escorias. Entre estos componentes se encuentran los óxidos de cal y magnesio libre, que han sido considerados como la principal causa de expansión de los áridos siderúrgicos. La hidratación de ciertos silicatos bicalcicos también han sido considerados como fuente de expansión de las escorias. Los componentes férricos presentes en las escorias, son potencialmente susceptibles de oxidación, y este último fenómeno puede provocar expansión en las escorias [15].

En cuanto a la cal libre, el trabajo de Juckes, [15], identifica tres orígenes o fuentes de la misma en las escorias:

- Cal libre añadida al horno como materia que queda sin disolverse.
- Cal libre precipitada durante el enfriamiento de la escoria fundida, normalmente contiene otros óxidos divalentes, como MgO, FeO y MnO.
- Cal libre liberada desde silicatos tricálcicos, cuando estos últimos se disocian a silicatos dicalcicos.

Según Juckes [15], la cal proveniente de la carga inicial, es la mayor causante de expansión entre las tres. El tamaño de estos nódulos de cal puede ser de varios milímetros, incluso mayores. Los óxidos divalentes presentes en la cal precipitada en el enfriamiento (tamaño de unos pocos cientos de micrómetros), tienen un efecto de fijación o estabilización de la cal libre. Los silicatos tricálcicos son estables a temperaturas superiores a 1250°C. En el

enfriamiento de la escoria, los silicatos tricálcicos pueden invertirse a silicatos dicalcicos, que contendrán inclusiones de cal libre.

Esta última vía de presencia de cal libre en las escorias, en forma de microinclusiones en silicatos bicalcicos, ha sido contrastada en el trabajo de Waligora y otros, [42]. Los últimos autores, caracterizan la escoria de horno LD mediante varias técnicas y concluyen que en las escorias estudiadas no hay silicatos tricálcicos, C_3S . También afirman que la presencia de silicatos tricálcicos en las escorias, viene determinada por las condiciones de enfriamiento, y si el enfriamiento de las escorias es lento, dejando enfriar al aire, los silicatos tricálcicos a $1250^{\circ}C$ se descomponen a bicalcicos con micro inclusiones de cal.

El trabajo de Waligora, [42], justifica su exhaustivo trabajo de caracterización de escoria LD, debido a que no hay correlación entre el contenido de cal y magnesio libre presente en las escorias y el hinchamiento que se produce en las carreteras debido a la expansión de escorias.

En cuanto a las formas en las que se encuentra la cal libre en las escorias, Waligora y otros, [42], encuentran dos tipos de cal libre:

- Nódulos de cal libre, su tamaño varía de 20 a 100 μm , y contienen micro-inclusiones de óxido de hierro. Esta cal libre sería la cal añadida en exceso.
- Micro-inclusiones de cal libre, encapsulados en fases heterogéneas de silicatos de calcio, tamaño de 1 a 3 μm , cal resultante de la descomposición de los silicatos tricálcicos.

Waligora y otros [42], concluyen que en ausencia de magnesio, la cal es la única fase responsable de la inestabilidad de la escoria. Aun así, la distribución de la cal libre en nódulos o microinclusiones puede jugar un papel importante en la inestabilidad volumétrica de las escorias. Estas formas de cal libre, están de acuerdo con las formas detalladas por Juckes, [15].

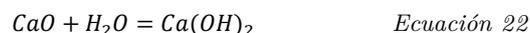
En el trabajo de Wachsmuth y otros [38], se especifican principalmente dos tipos de cal libre en escorias BOF: cal residual y cal precipitada. La cal residual es la cal añadida en exceso como fundente, y diferencian dos tipos: i) “Spongy” que es cal residual en proceso de desintegración y disolución; ii) “Grainy” es cal añadida en exceso, donde las partículas no han sido atacadas por la fusión. En cuanto a la cal precipitada durante el proceso de solidificación y posterior enfriamiento, puede estar presente entre compuestos de: i) Wuestite y Dicalcium ferrite; ii) junto a compuestos de silicato tricalcico; y iii) como finas partículas en una mezcla íntima con silicatos bicalcicos. En cuanto a la cantidad de cada tipo en el total de cal libre, se demuestra que, a mayor cantidad de cal libre, mayor cantidad de cal precipitada hasta alcanzar un máximo de 3% del total de cal libre, el resto de cal libre es de tipo residual. Los dos tipos principales de cal libre reaccionan con vapor de agua, y que la hidratación tiene lugar en el plano normal a la superficie libre de la muestra. Por lo tanto, en el interior de las partículas de escoria, la hidratación de la cal libre ocurre de la siguiente forma: el vapor penetra en la muestra a través de la red porosa, cuando se encuentra con partículas de cal libre seccionadas con poros con vapor, estos se hidratan, y el producto hidratado crece normal a la superficie libre del poro hasta el otro extremo del poro, donde la fuerza ocasiona nuevas fisuras, y así sucesivamente.

Juckes [15], enumera dos procedencias del magnesio libre en las escorias: proveniente de la materia prima utilizada en la producción de acero, y el revestimiento refractario del horno. En los hornos recubiertos con refractarios principalmente de magnesio, la adición utilizada normalmente es dolomía. En cambio, cuando la adición es cal, el refractario normalmente es de dolomita. La contribución de cada naturaleza de MgO presente en las escorias, está en función de la manera de producción. El MgO procedente de la adición de dolomía, es más fina y mezclada con fases ricas en cal. Ambas formas se pueden hidratar, pero la experiencia sugiere que la expansión generada por la hidratación del MgO del refractario es más perjudicial. El magnesio libre forma soluciones sólidas (RO) con otros óxidos divalentes (FeO, MnO) más fácilmente que la cal libre. Aquellas formas de magnesio libre en soluciones sólidas ricas en hierro, son menos vulnerables a la hidratación. De todas formas, aquellos cristales con contenido de MgO superior a 40% pueden hidratarse.

El principal objetivo de Frías y otros, [55], es estudiar la evolución de los componentes potencialmente expansivos presentes en las escorias de HAE, con el proceso hidratación del material. Cuantifican los contenidos de cloruros, sulfatos, cal y magnesio libre en las escorias por análisis químicos y de titración. Por otro lado, someten las partículas en autoclave según ensayo ASTM D-4792 (prolongando el tiempo a 24h) y hacen un análisis visual de las partículas. Los contenidos de cal libre están por debajo de 0,1%, los de Mg por debajo de 1%. Indican que no hay un método analítico para la determinación del contenido de MgO, e insisten en que se debe investigar esa vía. La metodología propuesta por ellos es la de Taylor y Bogue. Por otro lado, dicen que las escorias estudiadas no presentan signos inestabilidad volumétrica según el ensayo de autoclave.

Wang señalada [20], que el peso específico de CaO es 3,34 que reacciona con agua produciendo Ca(OH)₂ cuyo peso específico es 2,23, lo que conlleva a un aumento de volumen de 97,92%.

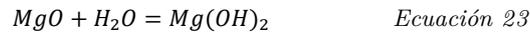
En la recopilación de problemas y recomendaciones para el correcto uso de escorias BOF como material granular no ligada en construcción de carreteras, [14], el contenido de CaO libre en las escorias se cita como la mayor causa de expansión. La hidratación de CaO, provoca la transformación óxido de cal en Portlandita (ver Ecuación 22), que conlleva un aumento de volumen del orden del 91,7% [27], esto es, que el volumen se duplica, [14], este valor es inferior al citado por Wang, [20], que como se ha mencionado con anterioridad, cuantifica en 97,92%.



Wang, [20], comenta que la velocidad de hidratación de la cal libre en escorias de acería es relativamente baja comparando con la cal viva. Este hecho se lo asigna a que la cal libre de escorias es más densa, debido a que las escorias se calcinan a 1700°C, y de esta forma decrece la capacidad de reacción con el agua.

Ramachandran, con su trabajo [71], confirma que la expansión causada por la hidratación de la cal libre por vapor de agua, es más acusada que la producida por agua en estado líquido. La hidratación en agua líquida conlleva que parte de la cal libre esté en la solución y pueda ser transportada, distribuyendo así la formación de hidróxido y su efecto sobre un volumen mayor. En cambio, con vapor de agua, todo el hidróxido se concentra en el sitio de origen.

Juckes, [15], comenta que la hidratación del magnesio libre es similar a la de la cal libre (ver Ecuación 23), pero en un periodo de tiempo más prolongado. Brand y otros, [27], citan que el aumento de volumen de esta reacción conlleva un aumento en volumen del 119,6%.



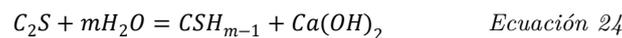
Brand cita, [27], que las reacciones de hidratación son topoquímicas, esto es, que los compuestos hidroxilos van desarrollándose hacia el exterior, produciendo concentración de tensiones en medios confinados que pueden ocasionar microfisuras.

Como ya se ha mencionado, otra fuente de expansión de escorias de acería es la hidratación de los silicatos bicalcicos. En el trabajo de Verhasselt y Choquet, [14], se sugiere que debido al alto ratio $CaO/SiO_2 \approx 2,4$ en escoria de convertidores LD, los β -silicato bicalcicos pueden ser inestables al agua.

El trabajo de Juckes, [15], comenta que el gran aumento de volumen que provoca la hidratación de ciertas fases de silicatos, podría ocasionar expansión en las escorias. En la formación de estos productos hidratados, los productos reactivos pasan por un estado que se convierten en gel. El gel se podría expandir por la porosidad interna del material o los vacíos entre partículas, no causando cambios volumétricos globales del conjunto.

Con el objetivo principal de bajar el pH del lixiviado de las escorias, en el trabajo de van Zomeren y otros [46], se carbonatan escorias de horno convertidor LD (24h, 90°C, p_{CO_2} 0,2 bar, saturada y L/S 0,4 l/kg), y llegan a la conclusión de que el proceso de carbonatación se da en dos pasos consecutivos, en lugar de una única conversión en estado sólido. La cal es lixiviada de aquellas fases ricas en CaO (C_2S , C_3S , C_2F , etc.), ésta reacciona con carbonatos disueltos para formar calcita y posterior precipitación de la misma sobre la superficie de la partícula.

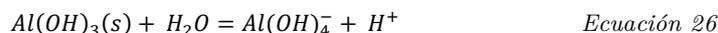
La disolución de C_2S y subsecuente formación de CSH y portlandita se puede representar por la siguiente ecuación general:



Luego, la disolución de silicatos bicalcicos está condicionada por la presencia de portlandita, [46].

En el trabajo de Engström y otros, [72], sintetizan artificialmente los componentes mineralógicos más frecuentes en escoria de acería en general (BOF, EAF, LD). El objetivo del trabajo es estudiar la solubilidad de estos componentes mineralógicos. De los 6 minerales estudiados, Akermanite ($Ca_2MgSi_2O_7$), Gehlenite ($Ca_2Al_2SiO_7$) y γ -silicato dicalcico (Ca_2SiO_4) son los que pueden presentarse en la composición de escorias de HAE. La capacidad de disolución de estos minerales es pH dependiente, siendo entornos muy ácidos, con $pH=4$, donde la disolución alcanza su máximo, y la velocidad de disolución es más rápida. Hay que comentar, que la velocidad de disolución de γ -silicato dicalcico es independiente del pH y confirma que al ser γ -silicato dicalcico muy soluble, las escorias que contengan este mineral carbonatarán antes. Respecto a la Akermanite indica que la disolución de Magnesio y la desprotonación de la sílice marcan su disolución (Ecuación 25). En cuanto a la Gehlenite cita que no está considerada como hidráulica, la disolución de este mineral es muy baja en entornos de pH igual a 7 y 10. Concluye, que antes de que la cal

de la Gehlenite se disuelva, debe disolverse la alúmina o sílice que rodea la estructura del mineral (ver Ecuación 25 y Ecuación 26).



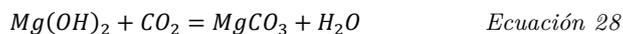
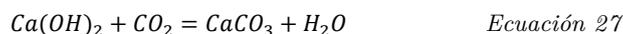
El mismo artículo, demuestra que a un pH igual a 7 y 4, la disolución de γ -silicato dicalcico es masiva, y en entornos de pH propios de escoria, por encima de 10, la disolución viene determinada por la pérdida de protones de sílice.

La oxidación de componentes férricos presentes en las escorias, conllevan un aumento de volumen. Juckes, en la recopilación de información que hace en uno de sus trabajos [15], comenta que la oxidación de FeO a Fe₃O₄, es otro de los mecanismos de inestabilidad de las escorias. La oxidación provoca una fisuración local que debilita la escoria, dejándola inservible para cumplir con las funciones requeridas a los áridos. Comenta también, que casi no hay publicaciones al respecto.

El trabajo de Frías y otros, [55], menciona que entre los componentes potencialmente expansivos en las escorias, no se deben descartar los componentes oxidables. Dado el alto contenido de hierro total en las escorias de HAE, estudia la desintegración del hierro según la norma UNE-EN 1744-1 [17], ampliando el tiempo de exposición de escoria en agua a 14 días. El resultado del ensayo confirma que hay alteraciones colorimétricas (amarillo-rojizo) puntuales en la superficie, pero no hay fisuras o desintegración en ninguna de las partículas ensayadas.

La maduración y carbonatación de las escorias tiene las siguientes consecuencias en la inestabilidad volumétrica (expansión), en propiedades hidráulicas y mecánicas:

El envejecimiento de la escoria, conlleva la carbonatación de sus fases ricas en elementos alcalinos, como son Ca y Mg (ver Ecuación 27 y Ecuación 28). Los principales hidróxidos presentes en las escorias son el hidróxido de cal y magnesio, que su carbonatación provoca un aumento de volumen del 12% y 15% respectivamente. Aunque la expansión provocada por carbonatación no debe ser descartada, en magnitud su efecto es despreciable comparado con lo que provoca el fenómeno de hidratación de los óxidos, [15].



El trabajo de Belhadj, [59], concluye que la maduración de escorias de BOF tiene una evidente influencia sobre la naturaleza de las fases de cal.

Por lo expuesto previamente, es lógico pensar que, eliminando los compuestos expansivos de las escorias, en gran parte se solucionaría el problema de la inestabilidad volumétrica. En este sentido, la carbonatación de los áridos siderúrgicos transformaría sus principales compuestos expansivos, los óxidos de cal y magnesio, en carbonatos estables. De esta forma, hidratando y carbonatando el árido siderúrgico antes de su aplicación final, estaríamos ante un material granular estable volumétricamente. Así, la carbonatación de las escorias se está considerando como tratamiento previo a su utilización.

Frías y otros, [55], hacen un estudio de envejecimiento natural de las escorias apiladas a la intemperie durante 90 días, con la finalidad de establecer las condiciones óptimas de maduración, para solventar el problema de la expansión. El estudio se basa en comparar las difracciones de rayos X a diferentes edades. Concluyen que las escorias de estudio, de horno arco eléctrico (HAE), a 45 días no presentan ningún componente expansivo, y que éste periodo es suficiente como tratamiento de estabilización. Al cabo de 90 de días de tratamiento, las partículas presentan un color blanquecino en la superficie, debido a que los compuestos solubles se disuelven en el proceso de humectación, precipitando en forma de calcita en la superficie de la partícula.

Con la finalidad de solucionar el problema de expansión en escorias BOF, Mikhail y otros, [19], proponen acelerar el proceso natural de carbonatación en la escorias. En este trabajo, partiendo de hidróxido de cal reactivo, dehidroxilando y carbonatando llegan a concluir: La temperatura óptima de hidratación de CaO es alrededor de 200°C; La carbonatación de Ca(OH)₂ en una atmosfera de CO₂ alcanza su máximo a 500°C y con 5% de CO₂ en aire. La carbonatación de Ca(OH)₂ es más rápida que la carbonatación directa de CaO. La lenta carbonatación de CaO se le asigna a la costra de CaCO₃ que se forma alrededor de la partícula de CaO, ralentizando el acceso o difusión de CO₂ hacia el núcleo interior aún sin reaccionar. Los carbonatos no se hidratan. Por todo lo anterior, proponen como tratamiento alternativo para garantizar la estabilidad volumétrica de escorias BOF, carbonatarlo calentando a 550°C en aire húmedo con un 5% de CO₂, mantener durante 15-20min y enfriar en la misma atmosfera. Comprueban que la escoria una vez tratada de esta forma no genera hidróxidos al exponer a hidratación.

El estudio de Huijgen y otros [73], con el objetivo principal de reducir emisiones de CO₂ a la atmosfera, estudia el fenómeno natural de carbonatación en las escorias de convertidor LD acelerando el proceso. Dicho trabajo caracteriza la carbonatación en las escorias, haciendo variar ciertos parámetros del proceso (el tamaño de partícula de escoria <38µm y <2mm, L/S de 2 a 20l/kg, velocidad de agitación, temperatura de 25 a 225 °C, presión de CO₂ de 1 a 30 bar, tiempo de reacción). El trabajo llega a la conclusión de que la carbonatación de Ca ocurre en dos pasos consecutivos: primero, la cal se disuelve y después precipita en forma de calcita en la superficie de partícula: Después, de una carbonatación inicial rápida de cal libre, la cal presente en los silicatos va hacia la superficie por difusión y lixivia. La cal presente en forma acuosa se carbonata y precipita. Mediante imágenes de SEM se demuestra que alrededor de cristales de silicatos existe un anillo con carencia de Ca y exceso de SiO₂. Este anillo de sílice, impide la difusión de Ca hacia el exterior, haciendo reducir el ratio de reacción de carbonatación. El trabajo demuestra también, que la presión de CO₂ no es excesivamente influyente en la reacción de carbonatación, por lo que el grado de reacción viene determinada por la lixiviación de la cal. La lixiviación de la cal, a su vez se da en dos pasos: primero difusión hacia la superficie, y disolución en fase acuosa.

El CO₂ es quimi-adsorbido más fuertemente a la superficie del CaO que al MgO, porque su carácter básico es un 25-30% mayor que el MgO, [74].

La presencia de agua favorece la cinética del proceso de carbonatación, porque CO₂ disuelto reacciona rápidamente en medio acuoso con las fases minerales de escoria para formar carbonatos, [60].

En el estudio de Gurtubay y otros, [74], carbonatando escoria de horno de arco eléctrico (HAE), en cámara climática en condiciones de saturación de agua, alimentación continua de CO₂ y a 40°C, demuestran que el tamaño de partícula influye en el grado de carbonatación. Teniendo un aumento de peso del orden 5% en partículas de tamaño máximo inferior a 80µm, en cambio no hay variación de peso por carbonatación significativa (0,5% en peso) en fracciones de 1/2 mm y 5/6mm. En dicho trabajo, se encuentra una correlación aceptable en el grado de carbonatación, entre la escoria carbonatada en laboratorio durante 60 días en las condiciones citadas, y una escoria negra extraída de una pista forestal sin recubrimiento de 15 años de antigüedad.

En el trabajo de Chen, Johnson y otros [75], carbonatan escoria de HAE de acero inoxidable. Fabrican probetas cilíndricas de 28 cm de altura y 28 cm de diámetro con una relación L/S = 0,075; 0,1 y 0,125 l/kg y densidades aparentes de 1550, 1650 y 1750 kg/m³. Las probetas se carbonatan en una cámara hermética en ambiente 100% CO₂, a 3 bares de presión, durante 1, 24 y 72 horas. Llegan a las conclusiones: las resistencias a 28 días de las probetas de control son despreciables, en cambio en las probetas carbonatadas las compresiones mínimas rondan alrededor de 2MPa, la compactación inicial es el parámetro que más afecta en la resistencia. Del análisis de los difractogramas iniciales y posteriores a la carbonatación afirman que los picos correspondientes a las fases de silicatos bicalcicos, portlandita y periclasa se reducen o desaparecen, la única nueva fase formada es Calcita.

Johnson, continuando la línea de trabajo mencionado en el párrafo anterior [75], realiza un estudio sobre las propiedades cementicias de la escoria de afino de la producción del acero inoxidable [76]. Se estudian tres fracciones diferentes: <125µm, 4/8mm y todo uno 0/40mm trituradas y tamizadas por debajo de 250µm, además se estudia la fracción fina sin triturar. Se fabrican probetas de 28 mm de diámetro y altura, mezclando cemento (OPC) en 0, 5 y 10% en peso de escoria, la mitad de las probetas de cada serie se dejan curar en bolsas herméticas, las otras se carbonatan en una cámara climática por una hora a 100% de CO₂ y 3bares de presión. Concluyen que las probetas carbonatadas presentan resistencias a 28 días (±9Mpa) muy superiores (10 veces más altas en la fracción fina molida) a las no carbonatadas, la adición de cemento no ocasiona importante subida de la resistencia a esa edad, y la fracción fina con molienda es la más reactiva. Con la comparación de difractogramas de rayos X antes y después de ser carbonatado el material afirman que los picos correspondientes a los silicatos bicalcicos (γ C₂S) pierden intensidad, la periclasa es mucho más baja y los picos de calcita incrementan.

En el trabajo de M. Bodor y otros [77], está orientado a fabricar morteros de cemento con escorias BOF. La escoria analizada es triturada por debajo de 1,6 mm, por tamizado se extraen 3 sub fracciones: <0,08; 0,08/0,5 y 0,5/1,6mm. Para estabilizar la posible expansión de la escoria antes de su utilización optan por carbonatar las tres fracciones por separado en un reactor autoclave, L/S=4 l/kg, a 90°C y 20 bar de presión de CO₂ puro durante 2h. Los morteros se fabrican con una relación aglomerante/áridos de 1/3, aglomerante/agua igual a 0,625, árido natural y reemplazo de 50% por escoria, carbonatada y sin carbonatar. Además, para provocar el posible efecto por expansión de ciertos óxidos no hidratados, las probetas se someten a un curado acelerado en agua hirviendo durante 6h, a 1 día y a 7 días. Respecto a carbonatación afirman que la mayor Ca-conversión se observa en la fracción más fina (58,3%), frente a 36% en la fracción gruesa. La absorción de agua del material carbonatado incrementa debido a que hay una reducción de tamaño de partícula por la

agitación a 1000 rpm del material en el reactor, además de los fenómenos de lixiviación y precipitación. El incremento de absorción de agua del árido, a misma relación a/c implica reducción de trabajabilidad de los morteros, luego los morteros con reemplazo de árido natural por escoria (tratada y sin) muestran consistencias menos fluidas, más acusada la tendencia con material carbonatado. Respecto el ensayo de expansión Le Chatelier (las probetas de mortero se dejan bajo una sobrecarga en agua a 20°C durante 24h y después se someten a 3h de ebullición, a posteriori se miden las diferencias longitudinales, el material se considera estable si la diferencia longitudinal es inferior a 5mm), los morteros con reemplazo de escorias no carbonatadas dan valores superiores a 11,4mm. Aumentando el tamaño de partícula de reemplazo está tendencia se ve más acusada. Incluso los morteros con reemplazo de fracción gruesa con BOF carbonatada da un valor de 15,7mm, se atribuye a que la fracción gruesa no estaba suficientemente carbonatada. Con todo, concluyen que la carbonatación es un tratamiento válido para que las escorias BOF sean válidas para este tipo de aplicación en construcción, y que sin tratamiento alguno no lo son debido a la expansión.

El trabajo de Qiang Wang [78] está orientado a la utilización de escorias de acería para producción del cemento o sustituto de cemento en hormigón. Para ello estudia las propiedades hidráulicas de 5 escorias, que difieren en la cantidad de cal libre (0,21-4,96% en peso) y contenido total de magnesio (3,46-7,68% en peso). Fabrica pasta de escoria, con una relación agua escoria de 0,3; pastas de cemento con misma relación a/c, pastas de escoria y cemento, a misma relación agua cementante (escoria+cemento), sustituyendo el cemento por escoria en 15, 30 y 50% en peso. Las pastas fabricadas después de dejarlas a 20°C por 3h, las somete a curado en autoclave, a 20bar de presión y 216°C durante 3h. Del estudio morfológico de las pastas mediante microscopia electrónica concluye que: en las pastas de escoria con mayores cantidades de CaO libre, hay formas de pétalo embebidos en el gel CSH. Estas formas son cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La superficie específica o volumen de dichos cristales es muy superior a las formas usuales de la portlandita que se observa en pastas de cemento (que proviene de la hidratación de C_2S y C_3S), estas formas de pétalo y bloques grandes de cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, es la resultante de la hidratación de la cal libre presente en las escorias, ocupando mayor volumen y provocando expansión. Respecto a la hidratación de MgO menciona que la forma del magnesio hidratado en las pastas es irregular, aun así, su volumen es superior que MgO, causando expansión. Realizando un análisis termogravimétrico sobre las pastas con escorias, afirma que $\text{Mg}(\text{OH})_2$ presente en las pastas de escoria proviene de la hidratación de los minerales de la escoria que contienen MgO, que las condiciones de autoclave son suficientes para que se dé la reacción de hidratación, y que el grado de hidratación de C_2S y C_3S es muy alto.

El trabajo de Mehrdad Mahoutian y otros [79] tiene la finalidad de estudiar el comportamiento de hidratación y carbonatación de las escorias de acería de EAF y BOF (EBH). Fabrican probetas con escoria triturada a polvo, con una relación L/S= 0,08 l/kg, carbonatan las probetas durante 2h y 24h en cámara climática, 1,5bar de CO_2 puro, y a posteriori guardan parte de las probetas en bolsas herméticas hasta alcanzar 35 días de antigüedad desde la fabricación. Las probetas inmediatamente después de ser carbonatadas se ensayan a módulo de ruptura (MOR) y compresión. Concluyen que, el tiempo de carbonatación es un factor importante respecto la resistencia compresión y el módulo que se alcanza: las probetas carbonatadas durante 24 horas (14,8 y 24,3 MPa para EAF y EBH) presentan resistencias a compresión casi el doble de las carbonatas durante 2 horas, (7,9 y

13,4 MPa para EAF y EBH). Por otro lado, afirman que las probetas reservadas sólo al tratamiento de hidratación o maduración, después de 35 días su resistencia a compresión (5,2 y 10,2 MPa para EAF y EBH) es inferior al obtenido en 2h de carbonatación, y la resistencia a compresión de las probetas tratadas bajo carbonatación y después hidratación se asemeja a una suma directa a la obtenida en carbonatación e hidratación, luego en el proceso de carbonatación no todas las fases de silicatos cálcicos llegan a carbonatarse. Los difractogramas de las probetas curadas por hidratación, con o sin carbonatación anterior, presentan un abombamiento de la línea de fondo alrededor de 15° de 2θ , indicativo de la presencia de la fase hidratada CSH. A efectos de carbonatación, son las fases de silicatos de calcio las que controlan el grado de carbonatación, más que el contenido total de óxido de cal.

Ko y otros [80], carbonatan escoria BOF, tres fracciones diferentes (3,5/7, 7/15 y 15/25mm), bajo las condiciones óptimas (40% de CO_2 , 200°C y 60%HR). Antes de carbonatar y después de carbonatar realizan el ensayo CBR y “CNS 14779 particle cylindrical crushing strength”. Concluyen que las propiedades mecánicas mejoran con la carbonatación, siendo más acentuada la mejora en el segundo ensayo, parecido al ensayo de machacabilidad. A mayor grado de carbonatación, en la fracción fina, la diferencia es más notable.

La escoria carbonatada en el trabajo de Pan [81], en forma de lodo formado con escoria BOF ($\text{TMP} < 62\mu\text{m}$) y agua residual de laminado en frío bajo $L/S=20$, presenta menor densidad específica, pasa de $3,56 \text{ g/cm}^3$ a $2,47\text{-}3,2 \text{ g/cm}^3$; la superficie específica aumenta de $1,73 \text{ m}^2/\text{g}$ a $7,22\text{-}9,84 \text{ m}^2/\text{g}$, y la morfología exterior es más regular debido a la formación de una pátina de carbonatos en la superficie.

4.3.1 Efecto de la expansión, metodologías utilizadas para su determinación y criterios de aceptación del uso de las escorias

Verhasselt y Choquet, [14], comentan que la escoria BOF con un contenido de cal libre por debajo de 4,5% en peso, en el ensayo de disgregación/expansión Belga (sumergido a 70°C) los resultados son aceptables, 2-3% de expansión. Concluyendo, que las escorias BOF a utilizar como capa granular no ligada en carreteras, no debería sobrepasar este valor de cal libre, 4,5% en peso, a la hora de producción. En el citado trabajo, [14], se comenta, que sumergiendo probetas de escoria BOF, fracción continua 0/20mm para correcta compactación, la expansión registrada bajo agua a 20°C durante 6-7 meses, difiere mucho entre diferentes muestras de escoria BOF (con contenido de cal libre $< 3,5\%$), incluso en la misma muestra, y no depende del contenido de cal libre.

Otro de los métodos propuesto en el estudio Verhasselt y Choquet [14], para analizar la inestabilidad volumétrica de las escorias es comparando la densidad de partícula sobre la misma muestra antes y después de ser sumergida en agua a $60\text{-}70^\circ\text{C}$. Con este método, se concluye, que sobre muestras de fracción 0/4mm, la variación obtenida en densidad es la esperada de acuerdo al contenido de cal libre en la muestra. En cambio, en muestra con tamaño de partícula inferior, $< 0,5$ o $0,1 \text{ mm}$, el descenso de densidad es excesivo según contenido de cal libre, por lo que se concluye que existen otros componentes que se hidratan

o deshidrolizan, además de la cal libre, formando productos hidratados que consecuentemente se carbonatan.

Juckes confirma [15] que debido a la hidratación de la cal libre en la escoria, esta energía puede generar fisuras a lo largo de todo el fragmento de partícula, y la expansión obtenida puede ser superior a la teórica calculada según contenido de cal libre presente. Hace alusión a las observaciones de Verhasselt y Choquet [14], mencionadas en el párrafo anterior, y comenta que la fracturación puede explicar la mayor expansión obtenida.

George Wang y otros [20], desarrollan una ecuación teórica con la que se puede anticipar la expansión máxima de las escorias de acería utilizadas como material granular no ligada. La ecuación, está basada en la cantidad de cal libre en las escorias y la densidad de compactación de la escoria. Los mismos autores, señalan que existen diferencias entre la expansión teórica y real. Que esta diferencia viene condicionada por la naturaleza porosa del material granular y las fuerzas externas de contorno. Por esto, recalcan que en cada aplicación el determinante de usabilidad de las escorias difiere, esto es, las escorias utilizadas en matrices rígidas, más que la inestabilidad volumétrica que pueden ocasionar, se debería tener como criterio de uso la fuerza de expansión que pueden ocasionar. Respecto a este último apunte, Wang describe un procedimiento para conocer la fuerza de expansión que puede generar un volumen de escoria [40]. Para ello utiliza un equipo, donde la escoria compactada con deformación impedida, dotado de un sistema de captación de fuerza generada. Por otro lado, utiliza el equipo de autoclave para conocer el ratio de partículas efectivamente expansivas en cada fracción. Con este último dato, considerando las partículas esféricas, determina la tensión superficial expansiva que generaría una partícula en la matriz rígida.

El trabajo de Verhasselt y Choquet, [14], concluye que las escorias BOF no son utilizables en matrices rígidas, o si son mezcladas con componentes hidráulicos. Por otro lado, se recomienda envejecer el material al aire libre, al menos 9 meses, y utilizar la fracción 0/25 mm, garantizando mayor grado de envejecido y distribución de tensiones en el conjunto de escorias. Además, recomiendan incorporar una capa de arena (espesor no inferior a 15-20cm) entre la capa de relleno con escorias BOF y la de la superficie, para reducir o eliminar el riesgo de defectos en la superficie. El mismo autor, en el comunicado presentado en el boletín de CRR, Centre de recherches routières, [82], compara las propiedades de escoria LD y aquellas provenientes de arco horno de arco eléctrico, EAF slag, y concluye que las dos escorias son similares respecto composición química, propiedades físico-mecánicas y comportamiento. En general, las escorias de HAE tienen menor cantidad de cal libre, 2%, y en contra de las escorias LD presentan contenidos de MgO, del orden del 5%. Por lo tanto, para el correcto uso de las escorias de HAE se aconseja seguir las mismas pautas recomendadas para las escorias BOF.

Otro mecanismo de ruptura de partícula puede ser debido a la inestabilidad de la β forma de Ca_2SO_4 (C_2S) [15]. Niesel y Thormamm [83] representan esquemáticamente los rangos de estabilidad de los diferentes polimorfos del silicato bicálcico de la siguiente manera:

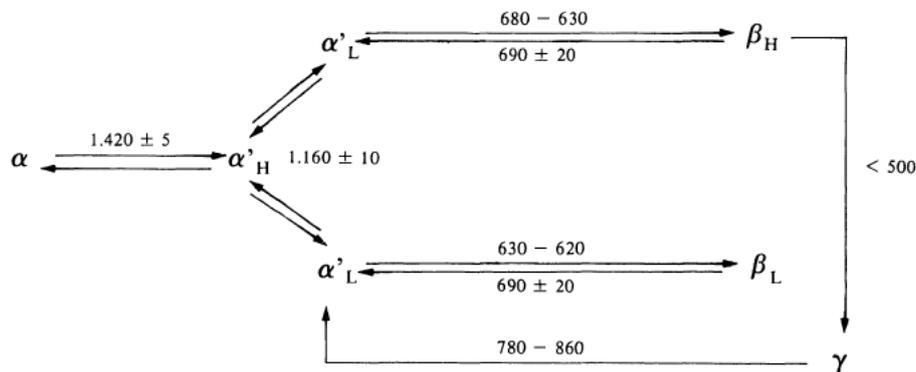


Figura 4.1: Variaciones de polimórficas de silicatos bicalcicos en función de temperatura, fuente [83]

Luego, la β -forma puede transformarse en γ -forma a la hora de enfriarse (entre 400-500°C), y este hecho conlleva a un aumento de volumen y consecuente ruptura de partícula (fenómeno conocido como pulverización en las escorias blancas). Juckes, [15], garantiza que esto puede ocurrir sólo a la hora de solidificación de la escoria, y no es evidente que esto sea la causa o motivo de fallo en hormigones con escoria. El mismo autor, dice que en ciertas plantas de EHAE, con la particularidad de bajo contenido de fósforo, este fenómeno de expansión ha sido observado. Añade que, en uno de estos casos descritos, estabilizan β -silicalto dicálcico añadiendo boro. Siguiendo con esta misma hipótesis, Waligora y otros, [42], con la caracterización de escorias LD que hacen, confirman que los silicatos dicálcicos son estabilizados bajo la β forma por el fósforo, y que la transición de β a γ de los silicatos dicálcicos no pueden justificar la expansión de este tipo de escorias. En el trabajo de Liang Jiang y otros [58] se cita que la fase β forma presente en escorias BOF estudiadas es metaestable debido al alto contenido de FeO, que actúa como estabilizador evitando la desintegración.

El trabajo de Brand y otros, [27], recoge las alteraciones mineralógicas en escorias de horno básico y horno de arco eléctrico después de ensayar las muestras a expansión en autoclave (probetas con granulometría continua, compactadas en moldes de proctor normal, 2,1 MPa presión, 216 °C y 3h). En las tres muestras de escoria (BOF, EAF y LD slag) se observa una transición de fase en los silicatos dicálcicos, transformación de β -forma (Larnite) a γ -forma (calcio-olivine). Esta transformación produce una expansión de 12%.

Belhadj, [59], cita que el principal mineral presente en las escorias de BOF es el polimorfo β -C₂S. Comenta también que esta forma de C₂S no es frecuente en escorias de HAE. Debido al alto contenido de hierro e impurezas en la escoria, puesto que actúan como inhibidores de la inversión, descarta el fenómeno de pulverización en el enfriamiento.

4.3.2 Aplicaciones

Las características físico químicas que presentan las escorias, hacen posible su utilización en diversas áreas. El trabajo de Yi y otros, [51], relaciona estas propiedades con las aplicaciones que se le han dado a las escorias, recogidas en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Relación de aplicaciones de escorias de acería y propiedades, [51].

Propiedad	Aplicación
Densidad, dureza, resistencia, adherencia, aspereza	Árido para carreteras y construcciones hidráulicas.
Porosidad, alcalinidad	Tratamiento de aguas
Componentes de hierro	Recuperación de hierro
CaO, MgO, FeO, MnO	Agentes fundentes
C ₂ S, C ₃ S, C ₄ AF	Producción cemento y hormigón
CaO, MgO	Captación de CO ₂ y desulfuración
FeO, CaO, SiO ₂	Materia prima producción de Clinker
CaO, MgO, FeO, SiO ₂	Fertilizantes y remediación de suelos

4.3.2.1 Relleno en bases, subbases, subbalasto, sellado de vertederos

La utilización de escorias en la construcción, tienen su origen en carreteras como bases o sub-bases [47, 15, 14]. Debido a la alta resistencia a la compresión y machacabilidad del material puede ser utilizada en capas de base y subbases de carreteras, y en capas de subbalasto. Otra aplicación que se le está dando a la escoria recientemente, es como material de sellado de vertederos. La densidad y las propiedades cementicias a largo plazo de las escorias son las propiedades explotadas en este tipo de uso.

4.3.2.2 Mezclas bituminosas

Debido a la alta resistencia y alta resistencia al desgaste, como también una textura rugosa hace a la escoria de acería un árido ideal en mezclas asfálticas [84]. Además de este enlace físico entre aglomerante y árido, dado que el betún es ligeramente ácido y la EHAE básica, se forma un enlace químico en la interfase [85]. Por otro lado, el betún impermeabiliza el árido, dificultando el acceso del agua a aquellos componentes mineralógicos de EHAE vulnerables de hidratación y consecuente expansión. Por otro lado, la flexibilidad o mayor plasticidad de las mezclas bituminosas, hacen de esta aplicación para las EHAE más segura por motivos de inestabilidad volumétrica de las mismas.

4.3.2.3 Hormigón

Muchos autores han estudiado las propiedades del hormigón con árido siderúrgico [43, 55, 86, 87, 88, 40]. El mayor inconveniente para el uso de EHAE en esta aplicación es la inestabilidad volumétrica del árido. Al ser la pasta de cemento rígida y frágil, la expansión de la escoria provoca levantamientos (Pop-ups) en el hormigón, poniendo en riesgo su durabilidad.

El trabajo de Wang [40], simula la fuerza que puede generar una partícula de escoria expansiva. Con esto orienta de la resistencia a compresión mínima que debería tener la matriz rígida que la contiene.

Los trabajos de Pellegrino [87, 86] dan las propiedades características y de durabilidad del hormigón con escorias. Concluye, que baja la trabajabilidad del hormigón al sustituir en más de 50% el árido por EHAE. Aumenta la resistencia a compresión, tracción y módulo elástico al sustituir la fracción de gravilla o grava, pero si se sustituye íntegramente la fracción de árido fino estos parámetros pueden tener una baja de hasta 7%. Por otro lado, comenta que la durabilidad del hormigón con EHAE puede ser mejorada incorporando

agentes aireantes, [86], pero si la sustitución del árido en el hormigón es 100%, las burbujas son de tamaño menor, demostrando la diferencia del comportamiento de estos agentes en ausencia de arena natural [87].

El trabajo de González-Ortega y otros [88], tienen la finalidad de mostrar las propiedades mecánicas del hormigón estructural producido con escorias de HAE, y el valor añadido de este trabajo es que analiza la capacidad de atenuación de rayos gamma. Respecto este último punto, concluye que la capacidad de atenuación de rayos gamma es superior en 11% respecto hormigones con árido convencional, merma respecto un hormigón producido con barite, pero para igualar la atenuación el muro de hormigón con EHAE sólo tiene que ser 6,5cm más grueso.

El trabajo de Brand y otros [27], estudian la expansión de escorias de acería y propiedades del hormigón producido con escoria de horno de arco eléctrico y escorias de afino (con bajo contenido de cal libre), y escorias producidas en hornos básicos (BOF). Concluye, que las escorias con alto contenido de cal libre, las de horno básico (3,4% de cal libre) no son adecuadas para la fabricación de hormigón. Además, demuestran que la retracción en hormigones con escorias de acería es mayor que en hormigones con árido dolomítico. Este aumento de retracción en hormigones con áridos siderúrgico fue contrastado en el trabajo de Vázquez y otros, [56]. El motivo del fenómeno, se le asigna a la hidraulicidad de las escorias.

4.3.2.4 Captación de CO₂

El CO₂ es uno de los principales gases de efecto invernadero, el cual tiene un gran impacto en el cambio climático. Debido a que la escoria contiene una gran cantidad de elementos que son susceptibles de ser carbonatados, se puede utilizar como contenedor para almacenar este elemento, [73].

En el trabajo de caracterización químico-física de escorias de acería bajo condiciones ambientales, realizado por Navarro y otro, [60], se demuestra que bajo condiciones ambientales, las escorias (BOF+LF) se carbonatan por su alto contenido de portlandite y silicatos de calcio. De este modo, proponen el uso de las mismas para la captación de CO₂.

4.3.2.5 Fertilizante de tierra

Como ya se ha mencionado en el origen de las escorias, una de las funciones de las escorias es atrapar el fósforo presente en el acero líquido, esto es, tienen una función defosforación del acero, por lo tanto, las escorias contienen fósforo, usualmente en forma de P₂O₅. El contenido de fósforo en las escorias ha bajado de 12-16%, en la primera mitad del siglo veinte, a 1-2% que presentan las escorias actuales. Este contenido de fósforo en las escorias, ha sido aprovechado utilizando las escorias como fertilizante de tierras, [15, 47, 60]. Motz y otros [47] datan esta aplicación desde 1880.

4.3.2.6 Tratamiento de aguas residuales

Debido a la estructura cavernosa de las partículas de escoria y con una alta área superficial y componentes capaces de reaccionar con elementos como el fósforo, las escorias han recibido una notable atención en los últimos años. En la actualidad la unión europea ha financiado

un proyecto para la fijación de fósforo por las escorias en aguas residuales [89]. Son varios los autores que investigan esta línea de valorización de escorias [90, 91].

Navarro y otros mencionan las escorias como posibles adsorbentes y eliminación de contaminantes de bajo coste en el tratamiento de aguas [60].

4.4 Materiales

Se ha estudiado el fenómeno de expansión sobre el material KOS, caracterizado en los dos previos capítulos. El fenómeno de expansión de las escorias se ha estudiado a dos tiempos de maduración, KOS t0, en estado fresco, a tiempo 0 de maduración, y KOS t18, a 18 meses de maduración. Además, se han estudiado las subfracciones 0/4mm, 4/11,2mm y 11,2/25mm de los diferentes estados de maduración. Luego, la nomenclatura utilizada para la denominación de las diferentes fracciones y tiempos de envejecimiento ha sido: KOS tx, donde x= 0 o 18, seguido por la fracción, KOS tx 0/25 (todo uno), KOS tx 0/4, KOS tx 4/11,2 y KOS tx 11,2/25.

4.5 Metodología

4.5.1 Deformación volumétrica

Para el estudio de la inestabilidad volumétrica, se realizan los siguientes ensayos:

- Ensayos acelerados de expansión mediante vapor de agua, según norma UNE EN 1744 [17]
- Ensayos acelerados de expansión mediante inmersión en agua a 70°C de temperatura, según norma ASTM D4792 [69]
- Ensayos en condiciones controladas de cámara climática utilizando probetas de KOS
- Ensayos en condiciones reales en los cuales se rellenarán dos cilindros de hormigón en masa de 1m de diámetro y 10,5cm de espesor de pared con material KOS.

4.5.1.1 Ensayo acelerado de expansión a vapor

La expansión volumétrica de la escoria de acería se determina mediante el ensayo acelerado de expansión según norma UNE-EN 1744-1 [17]. El principio del ensayo es hacer pasar vapor de agua a 100°C a presión atmosférica a través de una probeta compactada de escoria. La humedad generada mediante el vapor de agua, se considera suficiente para la hidratación de los óxidos de cal y magnesio. En la parte superior de la probeta se coloca un medidor de deformaciones, el cual registra los desplazamientos verticales de la probeta. De esta forma, el resultado del ensayo es la variación volumétrica de la muestra, en % de volumen. La Figura 4.2 muestra el equipo utilizado en estos ensayos de expansión.



Figura 4.2: Equipo de expansión acelerada mediante vapor

Para realizar este ensayo, la norma exige que la muestra sea preparada según una distribución granulométrica específica, que se ajusta a la curva de Fuller. Esto es, se busca la máxima compacidad de la probeta.

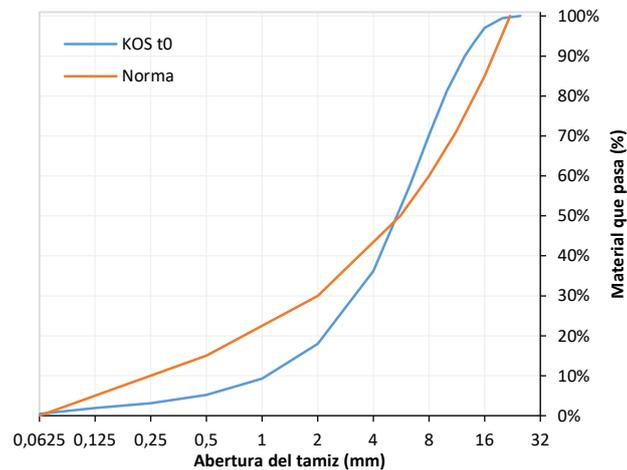


Figura 4.3: Curva fuller para ensayo de expansión acelerada.

La distribución de tamaño de partícula del material de partida, KOS t0, difiere de la especificada en la norma, ver Figura 4.3. Por lo tanto, se tamiza por fracciones la muestra con la serie de tamices especificada por la norma y así se obtiene la submuestra para el ensayo.

En el caso de buscar la expansión volumétrica de las diferentes fracciones de escoria, 0/4mm, 4/11,2mm y 11,2/25mm se procede de la siguiente forma. En el caso de la fracción 0/4mm, se compactará la muestra con la granulometría original, sin tamizado previo. En los casos de las otras dos fracciones mayores, se añadirá un material no expansivo, árido granítico, de forma que se obtenga la granulometría especificada por la norma. La cantidad de granito añadido en cada fracción se realiza por volumen, teniendo en cuenta la densidad concreta del granito utilizado ($2,65\text{g/cm}^3$) y de la escoria de acería ($3,60\text{g/cm}^3$).

Cuando se compacta la probeta, se calcula la densidad de la probeta y se comprueba que el volumen de huecos entre partículas está dentro del rango marcado por la norma ($25\pm 3\%$).

Teniendo la densidad de probeta se calcula el volumen que ocupa la escoria dentro de la probeta completa.

4.5.1.2 Ensayo acelerado de expansión sumergido en agua caliente, ASTM D4297

Para realizar este ensayo de expansión acelerado sumergiendo las probetas en agua a 70°C, se sigue la norma ASTM D4792 *Standard Test Method for Potential Expansion of Aggregates from Hydration Reactions* [69]. El alcance de este método es determinar el potencial expansivo de áridos compactados al máximo, que contienen componentes susceptibles a hidratarse y consecuente aumento de volumen, tales como cal libre y óxido de magnesio presentes en ciertos subproductos industriales.

El procedimiento de ejecución de este ensayo está basado en el ensayo ASTM D1883 – 16: *Standard Test Method for California Bearing Ratio (CBR) of Laboratory-Compacted Soils* [92]. Se compactan tres probetas según los parámetros del ensayo Proctor Normal [93], se les coloca una sobrecarga de 4,54kg en la parte superior y se sumergen las tres probetas en agua a 70 ± 3 °C. Una vez transcurridos 30 minutos en agua caliente, se toma la lectura inicial de la superficie superior de la probeta mediante los LVDT-s o relojes colocados para tal fin. Diariamente se toman lecturas de las variaciones que tiene la altura de la probeta, junto con la comprobación de la temperatura del agua. La duración mínima del ensayo debe ser de 7 días. La relación entre la variación de altura (diferencia registrada entre las sucesivas lecturas y lectura inicial) y la altura inicial de la probeta proporciona la expansión volumétrica (en porcentaje de volumen, %V).

En esta tesis se han realizado dos réplicas por muestra ensayada. Se ha ensayado las fracciones 0/25mm y 0/4mm de KOS t0 y KOS t18. La Figura 4.4 muestra el equipo utilizado para realizar el ensayo de expansión sumergiendo las probetas en agua a 70°C.



Figura 4.4: Equipo de expansión para el ensayo de expansión sumergido en agua a 70°, ASTM D4792 [69]

4.5.1.3 Expansión de probetas en condiciones de humedad y temperatura controladas

La finalidad del ensayo a escala es determinar la deformación longitudinal de probetas, las cuales están confinadas en un cilindro de PVC de 95mm de diámetro y altura comprendida

entre 130 y 160mm. La compactación de las muestras se realiza por vibro-compactación con la humedad óptima obtenida en el ensayo Proctor modificado.

Las probetas se realizan en cilindros de PVC de 95mm de diámetro y 250mm de altura, con un espesor de 6mm. La base es una placa cuadrada de PVC con perforaciones distribuidas en toda su área para permitir el ingreso/salida de agua, ver Figura 4.5.



Figura 4.5: Molde de compactación de PVC y tapa inferior con orificios.

En la parte inferior del molde se coloca un filtro con el fin de evitar pérdidas de material fino, seguidamente el material se compacta (ver Figura 4.6) y en la parte superior se coloca otro filtro. En la parte superior del filtro se coloca una cama de esferas de vidrio de 5 mm de diámetro, las cuales permiten uniformizar las posibles deformaciones puntuales que tenga el material. Finalmente se coloca una placa metálica circular de 4 mm de espesor la cual sirve de apoyo para los medidores de expansión, ver Figura 4.7.



Figura 4.6: Equipo de compactación



Figura 4.7: Probetas fabricadas en moldes, con esferas de vidrio y superficie plana

Las muestras se realizan por triplicado y se guardan en cámara húmeda. En periódicamente se realiza la medición de la expansión por medio de un equipo compuesto por 6 LVDT-s, con los cuales se mide la distancia entre el plano de la placa metálica y el que contiene tres puntos fijos del borde superior del molde, Figura 4.8. Este último plano, a lo largo de todo el tiempo es fijo, mientras que la posición del plano de la placa variará en función de la variación volumétrica de la probeta.



Figura 4.8: Equipo de medición de deformación de probetas.

Se fabrica un lote de tres probetas a diferentes estados de maduración de KOS, a tiempo cero, KOS t0, y a dieciocho meses de maduración, KOS t18. Las probetas se van a mantener en condiciones controladas en cámara húmeda (95% de humedad relativa y 20°C), desde la fabricación hasta 1333 y 805 días después KOS t0 y KOS t18 respectivamente, periodo a lo largo del cual se realizarán las diferentes lecturas.

4.5.1.4 Expansión de la escoria en estado confinado en cilindros de hormigón

Con el objetivo de estudiar el comportamiento expansivo de la escoria de HAE y determinar las consecuencias de su uso en un escenario que simula las condiciones reales de confinamiento, se ha realizado un prototipo a escala real.

El prototipo se basa en simular una capa (base o sub-base) de carretera en condiciones de confinamiento. Para ello, se rellena con escoria de HAE un cilindro de hormigón en masa, el espesor de la capa de escoria es de 85cm. La Figura 4.9, recoge las características geométricas del depósito o cilindro, el hormigón de los cilindros en un HM-30, con una resistencia característica a compresión de 30MPa. Sobre la capa de escoria, se coloca una capa de hormigón de 15cm de altura como sobrepeso.

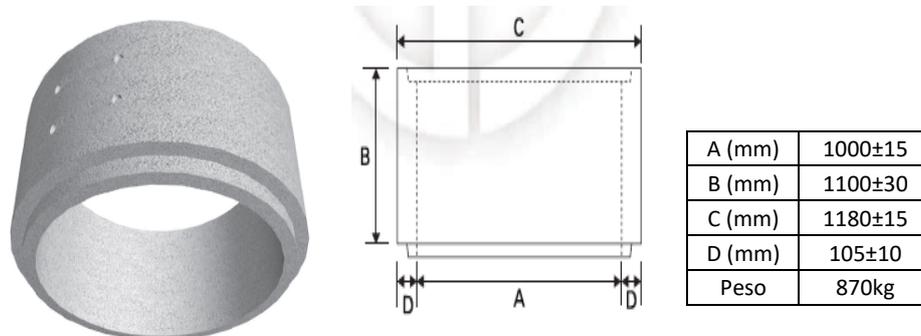


Figura 4.9: Características del depósito de hormigón

Para la compactación del material en el cilindro, se utiliza la humedad óptima Proctor. Se persigue que el material dentro del cilindro de hormigón mantenga la humedad inicial durante todo el tiempo del estudio, unos 24 meses. Para ello, las paredes interiores del cilindro han sido impermeabilizadas con una capa de pintura impermeabilizante, y colocando un plástico encima de la capa de árido siderúrgico, antes del hormigonado.

Por la parte exterior del depósito, se ha realizado una muesca longitudinal de profundidad 10mm para inducir la fractura, ver Figura 4.10. A lo largo de esta ranura, a ambos lados se colocan puntos metálicos, mediante los cuales se va leyendo la deformación que tiene debido a la expansión de la escoria HAE.

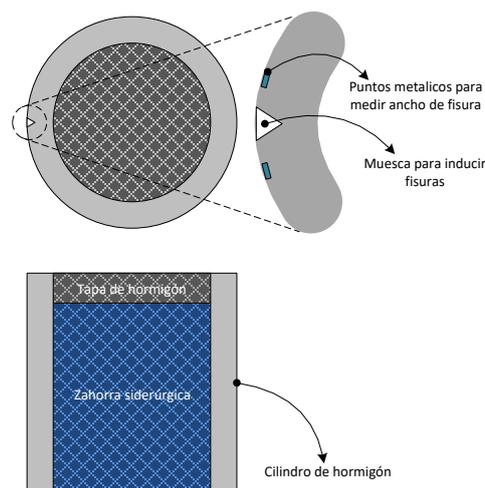


Figura 4.10: Esquema de montaje y procedimiento de medición de los cilindros.

Se realiza este estudio en dos cilindros. Una de ellas con la humedad óptima (Proctor) de compactación, y la otra en condiciones de saturación de agua. La saturación se hace a posteriori de llenado del depósito con árido siderúrgico y antes de hormigonar la tapa

superior. La Figura 4.11 muestra el cilindro en vacío, compactando el material con ayuda de un martillo, y las muesca longitudinal en el perímetro junto los puntos metálicos, estos últimos para medir las posibles deformaciones.



Figura 4.11: Cilindro de hormigón en vacío, compactando material KOS, la tapa (sobrecargar) de hormigón y la muesca con los puntos adyacentes de medición de la deformación.

4.5.2 Fuerza de Expansión

En este estudio, por un lado, se va a medir la fuerza de expansión ejercida por un volumen de EHAE. Por otro lado, mediante ensayos en autoclave, se estimará la ratio de volumen de escoria efectivamente expansiva. Estos ensayos se realizan a tiempo cero de maduración, KOS t0, y a 18 meses de envejecido, KOS t18.

4.5.2.1 Ensayo de fuerza expansión total

La idea es cuantificar la fuerza total generada por la expansión de un volumen de escoria de arco eléctrico al impedir la deformación volumétrica de la misma. Para ello, se diseña y construye un equipo que impide la deformación de la probeta, y mediante una célula de carga se registra la fuerza uniaxial. El esquema del equipo es el mostrado en la Figura 4.12.

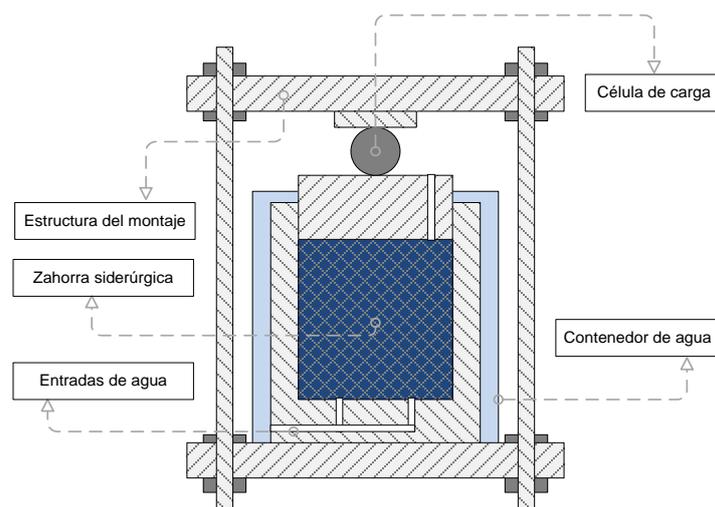


Figura 4.12: Esquema del equipo de medición de la fuerza expansiva

El dispositivo consta de un molde de 150mm de diámetro y 120mm de altura donde se compacta el material. En su parte inferior, la tapa cuenta con una entrada de agua que es distribuida uniformemente mediante anillos concéntricos para que la muestra esté constantemente hidratada durante el ensayo. En la parte superior del molde se coloca un

pistón, donde se sitúa la célula de carga que registra la fuerza potencial de expansión generada por el material. Con 4 columnas marco de carga se impide el desplazamiento vertical que supondría la expansión de la muestra, estas columnas son tornillos que anclan el molde cerrado con la viga superior, entre el pistón (tapa superior de la probeta) y la viga se encuentra la célula de carga, de forma que la célula de carga registre la fuerza de expansión. En el momento de iniciar el ensayo, se aplica una precarga permanente sobre la célula con el objetivo de garantizar una compresión entre la muestra y la placa superior del equipo. La Figura 4.13 muestra el isocaro para la medición de fuerza de expansión.



Figura 4.13: Equipo de fuerza de expansión

Para medir la temperatura de ensayo, el sistema cuenta con puntos en la pared lateral y en la parte superior del molde en los que se colocan termopares que registren estos valores. La idea inicial, simulando el montaje de George Wang [40], es sumergir todo el conjunto en un contenedor con agua a 70 ± 3 °C, con el fin de acelerar la reacción de la escoria negra debido a la hidratación y temperatura a la que es sometida la muestra. La temperatura del agua se mantenía constante mediante una resistencia introducida en el contenedor. La Figura 4.14 muestra el sistema de fuerza de equipo de expansión sumergido en agua caliente a 70°C.



Figura 4.14: Equipo de fuerza de expansión sumergido en agua caliente

En las experiencias de calibración del sistema, se ha podido observar que el hecho de sumergir completamente el cuerpo isocaro en agua caliente acarrea problemas de lavado y lixiviación de la muestra, y en consecuencia no se registran aumentos de carga. Luego, después de las primeras experiencias de ensayo con escoria, se ha optado por cambiar el sistema de transferencia de calor a la muestra. Esto es, en vez de sumergirlo en agua caliente, se ha optado por calentar la muestra mediante una camisa metálica que contiene

una resistencia cilíndrica que se ajusta al molde, y la adición de agua para la hidratación de la muestra se hace por los puntos de entrada de agua, pero alimentando de forma regulada, con un flujo de 1l/12h. La Figura 4.15 muestra la configuración final del equipo de medición de fuerza de expansión.



Figura 4.15: Equipo de fuerza de expansión con camisa calefactora metálica, sistema de goteo para la entrada de agua, célula de carga y LVDT sobre el pistón.

En la parte superior del pistón, se sitúa un LVDT para controlar posibles movimientos del sistema debido a la expansión del árido siderúrgico verificando que estos sean nulos para evitar pérdidas de la fuerza generada. El registro de datos se hace de manera automática mediante un Datalogger. Las lecturas de la célula de carga reflejan la fuerza axial de expansión generada por la muestra, F_{ex} .

Para la calibración del equipo, se han realizado diferentes pruebas: (i) ensayo con molde vacío, con el fin de conocer exclusivamente el comportamiento de los componentes metálicos del sistema afectados por la humedad y las altas temperaturas. (ii) con material inerte: se introducen en el molde pequeñas esferas de vidrio de 4mm de diámetro para observar si se presentan registros en la célula de carga debido a dilataciones o retracciones de los componentes metálicos del mecanismo. (iii) Se introduce un árido natural (granito). Con esto se ha observado el comportamiento del equipo con un material granular con distribución de tamaño de partícula más parecida a la escoria HAE. Igualmente, se ha comprobado el fenómeno de transferencia de temperatura del exterior del molde hacia el interior donde se encuentra esta muestra de árido. Estas tres experiencias de ensayo han tenido una duración aproximada de 24 horas donde los datos han sido registrados cada minuto. (iv) Por último, se ha realizado el ensayo con una muestra de KOS t0, con partículas de tamaño comprendido entre 2 y 25mm. El material se compacta en tres capas con ayuda de un martillo automático.

Una vez que se tiene la fuerza total de expansión, F_{ex} , y conociendo el volumen de escoria que ha generado esa fuerza, pasamos a fuerza por unidad de volumen:

$$f_{ex} = \frac{F_{ex}}{V_{sl}} \left(\frac{N}{m^3} \right) \quad \text{Ecuación 29}$$

Aquí, V_{sl} es el volumen del conjunto de escoria compactada.

4.5.2.2 Determinación de la ratio de ruptura “R” de las partículas de escoria (ensayo en autoclave)

Con el objetivo de sacar la tensión de expansión en la superficie de partícula, siguiendo las pautas marcadas por Wang, [40], se realiza el ensayo “Disruption ratio test”. El ensayo trata de sumergir de cada fracción 50 o 100 partículas en autoclave (135°C, 2 bar de presión, 4horas). Una vez ensayada la muestra de cada fracción, mediante la Ecuación 30 se calcula el ratio de ruptura:

$$R = \frac{N_c}{N_t} * 100(\%) \quad \text{Ecuación 30}$$

Donde N_c es el número de partículas rotas y N_t es el total de partículas ensayadas en autoclave.

Una vez se tiene la fuerza total generada por un volumen de escoria compactada, F_{ex} , como se ha mencionado con anterioridad, se tiene la fuerza por unidad de volumen de escoria, ver Ecuación 29, y conociendo el ratio de ruptura de cada fracción, y asumiendo que la fuerza de expansión es generada sólo por las partículas que rompen, se tiene el volumen de escoria efectivamente expansiva:

$$V_{se} = V_{sl} * R * \Phi \quad \text{Ecuación 31}$$

Donde Φ es porcentaje en volumen de material sólido en el volumen total de compactado, esto es, el volumen de la probeta menos los huecos entre partículas. En nuestro caso, cómo vamos a realizar los ensayos de fuerza total, preparando la muestra de forma que la distribución de tamaño de partícula corresponde a la parábola de Fuller, se estima que el volumen de huecos esta alrededor de 25%, por lo tanto, Φ es igual a 75%. Con esta ecuación, se saca realmente el volumen de escoria sólida responsable de la expansión de fuerza, V_{se} .

Teniendo en cuenta el volumen de escoria efectivamente inestable, la fuerza de expansión por unidad de volumen de escoria inestable se calcula mediante la Ecuación 32.

$$f_{eus} = \frac{F_{ex}}{V_{se}} = \frac{f_{ex}}{R * \Phi} \quad \text{Ecuación 32}$$

Y considerando el volumen de la partícula de diámetro d , asumiendo la forma perfecta de esfera en la partícula, se tiene que la fuerza ejercida por una partícula es la siguiente:

$$F_{ss} = f_{eus} * V_{ss} = \frac{F_{ex} * \pi * d^3}{6 * V_{sl} * R * \Phi} \quad \text{Ecuación 33}$$

4.5.3 Hormigón con escoria de HAE

Para ver la evolución o comportamiento de KOS t0 en una matriz rígida, se ha incorporado KOS t0 0/25mm como árido en dos tipos de hormigón. Se van a estudiar las propiedades principales de resistencia a compresión, módulo elástico y la deformación longitudinal de estos hormigones en el tiempo.

Se han fabricado dos mezclas experimentales de hormigón, variando la relación agua cemento, siendo $A/C = 0,4$ y $0,55$. El cemento utilizado ha sido CEM I 42,5R. La dosificación de los hormigones se ha realizado siguiendo el método de Bolomey. El árido siderúrgico, KOS t0 0/25, se combina con la arena caliza para lograr una curva

granulométrica similar a la curva ideal, ver Figura 4.16. Para obtener la trabajabilidad deseada, se ha utilizado aditivo superplastificante.

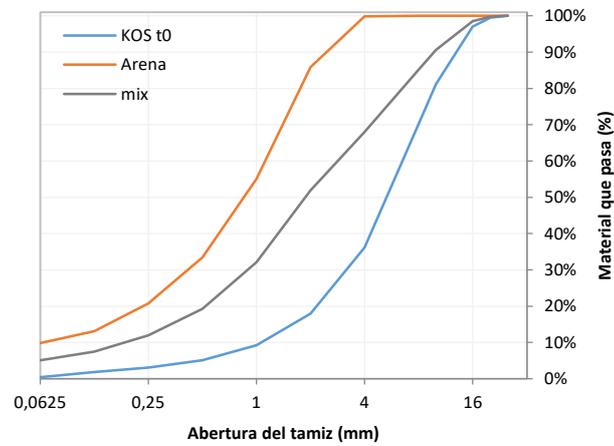


Figura 4.16: Distribución de tamaño de partícula de la arena fina, KOS t0 (escoria de HAE) y la mezcla de áridos.

La Tabla 4.2 y Figura 4.17 muestra las dosificaciones de los dos hormigones. En uno de los hormigones la cantidad de cemento utilizado es alta, precisamente para obtener una matriz muy resistente y comprobar si las tensiones provocadas por el árido dañan o alteran una matriz rígida. Por otro lado, la dosificación del hormigón con menor relación agua cemento, $A/C = 0,4$, presenta mayor cantidad de árido KOS t0 0/25, 2,2% más respecto el hormigón con mayor relación agua cemento.

Tabla 4.2: Parámetros de dosificación de los hormigones fabricados, cantidades referidas a 1m³ de hormigón.

Material	HA	HB
W/C	0,40	0,55
Cemento (kg)	497	362
Arena (kg)	324	466
KOS t0 (kg)	1826	1787
Agua (kgr)	199	199
Superplastificante (kg)	3,7	2,7
Total (Kg)	2850	2817

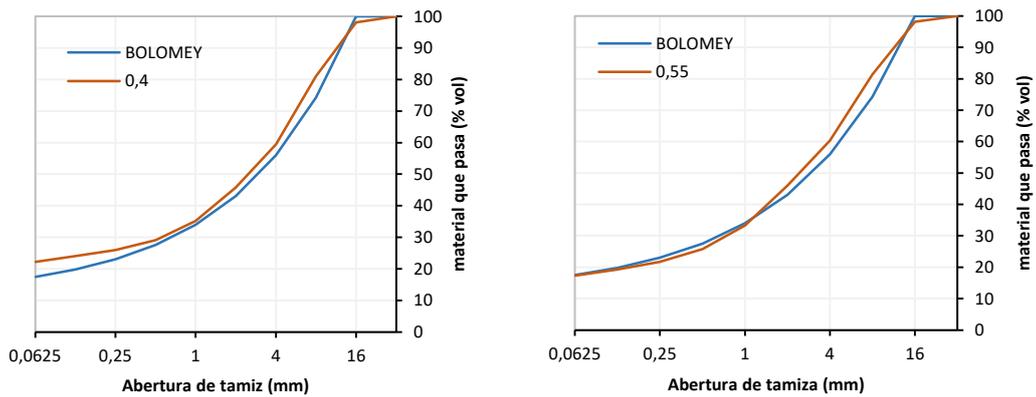


Figura 4.17: Curva granulométrica Bolomey junto a las curvas granulométricas de los áridos de hormigones, HA y HB

Después de la fabricación del hormigón, se compacta y se deja curar en probetas cilíndricas (10cm de diámetro y 20cm de altura) para realizar los ensayos de propiedades mecánicas, y prismáticas (10*10*25cm³) para el seguimiento de la deformación volumétrica. Las diferentes probetas se mantienen bajo las condiciones de curado bajo 20±2°C y 95% de humedad relativa hasta el día del ensayo.



Figura 4.18: Probetas de hormigón con escoria KOS T0.

La Tabla 4.3 recoge la consistencia en estado fresco según la norma UNE-EN 12350-2 *Ensayos de hormigón fresco. Parte 2: Ensayo de asentamiento* [94], y la Tabla 4.4 la absorción de agua, densidad seca y aparente en estado endurecido según norma UNE-EN 1097-6 *Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y físicas de los áridos. Parte 6: Determinación de la densidad de partículas y la absorción de agua* [95].

Tabla 4.3: Asentamiento de hormigones según norma UNE-EN 12350-2 [94]

	HA	HB
Asentamiento (cm)	18,8	14,7



Figura 4.19: Ensayo de cono de Abrahán sobre hormigón HA y HB respectivamente

Tabla 4.4: Densidad seca, aparente y absorción de agua de los hormigones HA y HB según norma UNE-EN 1097-6 [95]

	Absorción de agua		Densidad seca		Densidad Aparente	
	%	Des. Est.	g/cm ³	Des. Est.	g/cm ³	Des. Est.
HA	5,3	0,6	2,71	0,10	3,16	0,07
HB	5,1	0,4	2,74	0,06	3,18	0,04

Se realizan los ensayos de resistencia a compresión y el módulo elástico, según las normas UNE-EN 12390-3 *Ensayos de hormigón endurecido. Parte 3: Determinación de la resistencia a compresión de probetas* [96] y UNE-EN 12390-13 *Ensayos de hormigón endurecido. Parte 13: Determinación del módulo secante de elasticidad en compresión* [97], de estos hormigones a 28 días y al final (cerca de 3 años y medio) de fabricación. Además, se hace un seguimiento de la deformación longitudinal de los hormigones, realizando la medida sobre las puntas incrustadas en el hormigón a la hora de compactación. La lectura de deformación longitudinal se hace mediante el equipo que muestra la Figura 4.20.



Figura 4.20: Instrumento de medición de la deformación longitudinal de las probetas prismáticas de hormigón

4.6 Resultados y discusión

4.6.1 Deformación volumétrica

4.6.1.1 Ensayo de expansión a vapor UNE-EN 1744-1

La Tabla 4.5 recoge los resultados del ensayo expansión acelerado mediante vapor de agua, ensayo normalizado según UNE-EN 1744-1 [17]. En la tabla, se recoge la expansión a 24h, a 168h (7 días), expansión final registrada, el cómputo total de horas transcurridas en el ensayo, el volumen de huecos y densidad de las probetas ensayadas.

Tabla 4.5: Resultados del ensayo de expansión a vapor, UNE-EN 1744 [17], sobre todas las fracciones de KOS t0 y KOS t18

Muestra	Exp 24h (%V)	Exp 168h (%V)	Exp Final (%V)	Horas ensayo	Volumen de huecos (%)	Densidad probeta (g/cm ³)
KOS _{t0} 0/25 I 1	0,26	3,48	5,27	404,00	22,12	2,74
KOS _{t0} 0/25 I 2	0,26	3,63	6,20	404,00	24,64	2,65
KOS _{t0} 0/25 II 1	0,03	3,32	4,77	400,00	23,43	2,70
KOS _{t0} 0/25 II 2	0,12	2,38	3,82	400,00	24,47	2,66
KOS _{t0} 11,2/25 1	0,22	0,64	1,11	356,00	24,93	2,67
KOS _{t0} 11,2/25 2	0,16	2,68	3,19	356,00	24,94	2,67
KOS _{t0} 4/11,2 1	0,43	2,57	3,96	404,00	25,01	2,67
KOS _{t0} 4/11,2 2	0,51	2,87	3,55	404,00	25,01	2,67
KOS _{t0} 0/4 1	0,32	5,98	10,52	500,00	26,30	2,54
KOS _{t0} 0/4 2	0,43	4,96	9,07	500,00	26,23	2,55
KOS _{t18} 0/25 1	0,12	3,14	3,93	332,00	24,73	2,65
KOS _{t18} 0/25 2	0,13	3,27	4,18	332,00	24,90	2,64
KOS Cilindro 1	0,00	1,79	3,47	592,00	23,45	2,69
KOS Cilindro 2	0,09	2,21	4,75	980,00	23,44	2,70
KOS _{t18} 11,2/25 I 1	0,09	0,11	0,18	280,52	24,09	2,67
KOS _{t18} 11,2/25 I 2	0,22	0,58	0,45	180,00	24,09	2,67
KOS _{t18} 11,2/25 II 1	0,00	0,36	0,86	428,55	24,09	2,67
KOS _{t18} 11,2/25 II 2	0,36	3,81	4,48	428,55	24,09	2,67
KOS _{t18} 11,2/25 II 3	0,02	0,31	0,36	320,17	24,09	2,67
KOS _{t18} 4/11,2 I 1	0,02	1,43	3,06	444,00	24,21	2,67
KOS _{t18} 4/11,2 I 2	0,00	1,05	2,35	444,00	24,21	2,67
KOS _{t18} 4/11,2 II 1	0,02	0,58	1,05	337,90	24,21	2,67
KOS _{t18} 4/11,2 II 2	1,07	2,97	4,60	337,88	24,21	2,67
KOS _{t18} 0/4 1	0,17	3,96	5,45	504,00	30,87	2,38
KOS _{t18} 0/4 2	0,18	4,22	5,63	504,00	30,01	2,41

La norma menciona que si el contenido de MgO calculado según UNE-EN-196-2:2014 *Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos* [98] es inferior a

5%, el tiempo de ensayo debe ser 24 horas, en caso contrario de 168 horas, 7 días. El material de estudio en esta tesis, KOS, tiene en promedio 4,116% de MgO, medido mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X, FRX. Aun así, se han alargado los ensayos de expansión por encima de 168h, la duración mínima de los ensayos dados por válidos ha sido de 281 horas, salvo KOS t18 11,2/25 I 2, en este caso se han tomado los valores a 180h de ensayo.

La norma exige que la porosidad de la probeta esté entre 25 ± 3 (22-28%), se cumple en todas las probetas salvo en las KOS t18 0/4mm, se ensayó con un volumen de huecos de 30%, recordar que las muestras de la fracción 0/4mm se han ensayado con la granulometría original, esto es, sin preparar las muestras según la parábola de Fuller.

La Figura 4.21 recoge las curvas del ensayo de expansión según norma UNE-EN 1744-1 [17] de la fracción 0/25mm, tanto a tiempo de maduración 0, KOS t0 0/25mm, como a 18 meses de envejecido, KOS t18 0/25mm, y una muestra del material colocado en los cilindros de hormigón, KOS Cilindro. Las gráficas son los promedios, junto a la desviación estándar, de dos réplicas de cada muestra. Se han ensayado 2 muestras de KOS t0, y una del resto de muestras. La norma UNE-EN 1744-1 [17] dice que las diferentes clases de tamaños de partículas individuales deben prepararse a partir de áridos molidos. En los ensayos realizados en esta tesis, la preparación de las muestras se hace tamizando una submuestra por los tamices que requiere la norma, y cogiendo la parte correspondiente de cada fracción se obtenía el conjunto de muestra a ensayar con granulometría continua.

Comentar, que el material KOS cilindro ha estado a la intemperie, cubierto con una lona de plástico durante 11 meses, hasta su colocación en cilindros de hormigón a la intemperie. La expansión final de KOS t18 y KOS Cilindro en valor es muy parecido, 4%V. La diferencia entre ambas curvas radica en que la expansión inicial en la muestra KOS t18 ha sido más pronunciada que la del cilindro, en cambio la muestra de KOS Cilindro es la que más ha tardado en alcanzar la asíntota, o la expansión final.

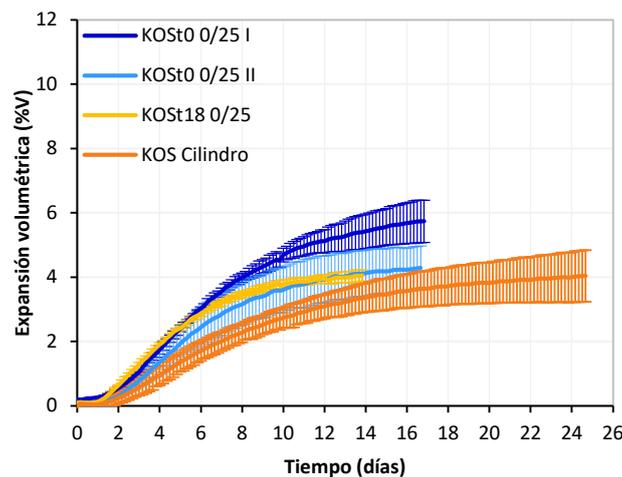


Figura 4.21: Resultados del ensayo de expansión a vapor, promedios con desviación estándar de dos réplicas de 5 muestras de KOS t0 0/25mm, KOS t18 0/25mm y KOS Cilindro (muestra de KOS colocado en los cilindros de hormigón)

La Figura 4.22 muestra las curvas de expansión de la fracción gruesa 11,2/25mm, una muestra de KOS t0 y dos de KOS t18. Además, la muestra KOS t18 11,2/25 II es el

promedio de tres réplicas, una de las réplicas ha dado una expansión final de 4,48%V, en cambio las otras dos 0,86 y 0,36 %V, provocando una desviación estándar alta de los resultados obtenidos. KOS t0 11,2/25 en promedio ha dado una expansión de 2,15%V, parecido a KOS t18 II 1,96%V, mucho más alto que la réplica de KOS t18 11,2/25 I, que tiene una expansión final de 0,38% a 192h de ensayo.

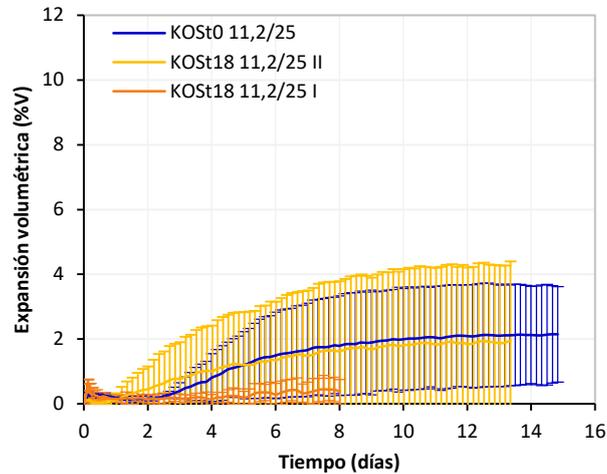


Figura 4.22: Resultados del ensayo de expansión a vapor, promedio con desviación estándar de dos réplicas de KOS t0 11,2/25mm y dos muestras de KOS t18 11,2/25mm

La Figura 4.23 muestra las curvas de expansión de la fracción 4/11,2mm. Una muestra de KOS t0 y dos de KOS t18. Las dos muestras de KOS t18 tienen una expansión final muy parecida, alrededor de 2,75%V, aunque diferido en tiempo, KOS t18 4/11,2 II expande al inicio del ensayo más acusadamente. KOS t0 4/11,2 tiene una expansión final de 3,76%V.

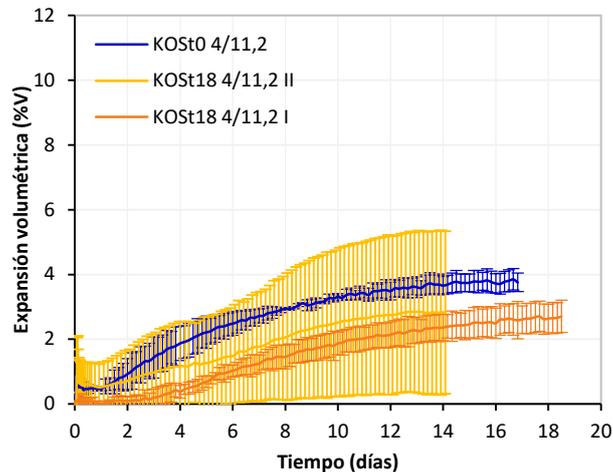


Figura 4.23: Resultados del ensayo de expansión a vapor, promedio con desviación estándar de dos réplicas de KOS t0 4/11,2mm y dos muestras de KOS t18 4/11,2mm

La Figura 4.24 muestra los resultados de expansión de la fracción más fina, KOS t0 0/4 y KOS t18 0/4. Mencionar que, de todas las diferentes fracciones estudiadas, la fina es la que parece tener mayor inestabilidad volumétrica, KOS t0 0/4 alcanza a expandir hasta 9,8%V,

y KOS t18 0/4 5,5%V. Las dos curvas son muy parecidas hasta el día 6, a partir del cual, la KOS t18 no alcanza las expansiones alcanzadas por KOS t0.

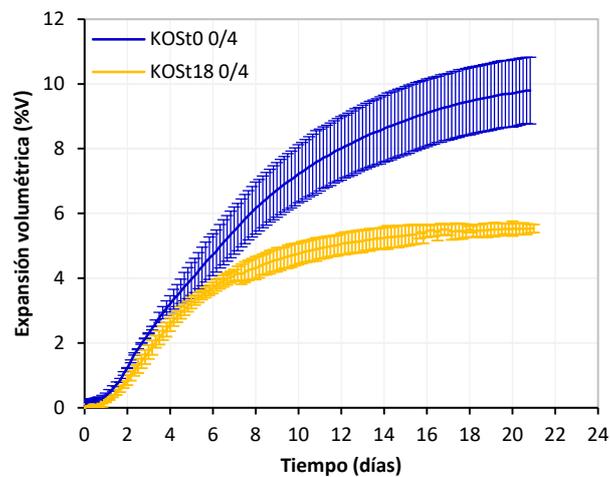


Figura 4.24: Resultados del ensayo de expansión a vapor, promedio con desviación estándar de dos réplicas de KOS t0 0/4mm y KOS t18 0/4mm

En todas las fracciones ha bajado la expansión con el tiempo de maduración, hasta un 4,3% en volumen en la fracción fina, y alrededor de 1% en las demás fracciones. Esta reducción del potencial de expansión respecto a la inicial registrada en cada fracción, supone una reducción de 43% en la fracción fina, 41% en la fracción gruesa, 26% en la fracción 4/11,2mm, y hasta un 19% menos en la fracción todo uno, 0/25mm.

La Tabla 4.6 recoge los cálculos de la expansión teórica de la fracción todo uno, 0/25mm. Como se ha mencionado antes, los ensayos de expansión según norma UNE-EN 1744-1 [17], se realizan con una granulometría específica, para ello la muestra se debe tamizar y coger una cantidad específica de cada fracción. De la suma de las correspondientes subfracciones, casi el 29% de la fracción 0/25, corresponde a la fracción 11,2/25mm, otros 28,71% a la fracción 4/11,2mm, y 42,64% a la fracción 0/4mm. Como en esta parte de la tesis, se han obtenido las expansiones de las fracciones por separado, multiplicando estas expansiones con las correspondientes cantidades dentro del todo uno, se obtendría la expansión teórica de la fracción 0/25mm. El promedio de las expansiones finales de 2 muestras de KOS t0 0/25 ha sido 5,02% en volumen, por medio de cálculos obtenemos 5,9% de expansión en volumen. La diferencia entre el valor registrado y calculado en la muestra KOS t18 es menor, expansión medida experimentalmente ha sido de 4% en volumen, por cálculo se tiene 3,5% de expansión en volumen.

Tabla 4.6: Relación de expansión final registrada en ensayo acelerado a vapor, UNE-EN 1744-1 [17], con la obtenida por cálculo partiendo de las expansiones de las fracciones

	Exp. Registrada %V	% Fracción en 0/25	Exp Teorica %V
KOS t0 0/25	5,02		5,87
KOS t0 11,2/25	2,15	28,65%	
KOS t0 4/11,2	3,76	28,71%	
KOS t0 0/4	9,80	42,64%	
KOS t18 0/25	4,08		3,52

KOS t18 11,2/25	1,27	28,65%	
KOS t18 4/11,2	2,77	28,71%	
KOS t18 0/4	5,54	42,64%	

La Figura 4.25 muestra las expansiones obtenidas en el ensayo acelerado mediante vapor en función del contenido de la cal libre medido en la muestra correspondiente, ambos ensayos realizados según ensayos recogidos en UNE-EN 1744-1 [17]. Cómo se puede apreciar en la gráfica, no parece haber relación inmediata entre ambos valores, ya que la variación en resultados de expansión volumétrica es muy grande para parecidas cantidades de cal libre. Se esperaría que, a mayor cantidad de cal libre, fuera mayor la expansión, pero los resultados obtenidos no demuestran eso.

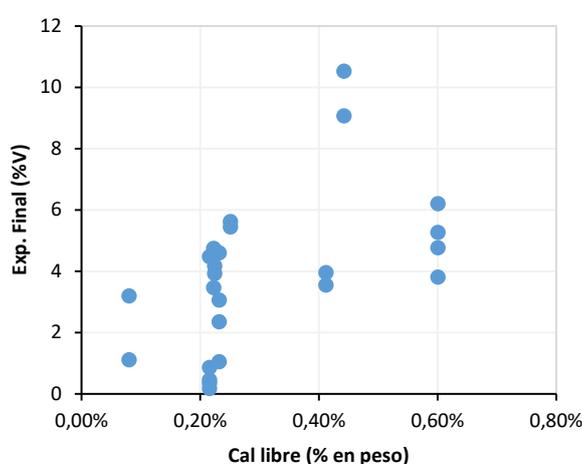


Figura 4.25: Resultados del ensayo de expansión a vapor versus contenido de cal libre según norma UNE-EN 1744-1:2010+A12013 [17]

4.6.1.2 Ensayo acelerado de expansión sumergido en agua caliente, ASTM D4297

La Tabla 4.7 muestra los resultados a diferentes días (1, 7 y final), y parámetros de las probetas ensayadas sumergidas bajo agua caliente según norma ASTM D4792 [69]. Estos ensayos se han realizado sobre la fracción todo uno 0/25mm y la fracción fina 0/4mm a dos tiempos de maduración del material KOS, KOS t0 y KOS t18. La norma de referencia, ASTM D4792, indica que normalmente siete días son suficientes para evaluar el comportamiento expansivo, siempre que la diferencia entre dos puntos consecutivos se vaya reduciendo, es decir, siempre que la curva de expansión alcance una asíntota, en caso contrario se debe seguir con el ensayo. En el caso de los ensayos llevados a cabo en este apartado, la duración mínima ha sido de 22 días, y hay una muestra que se ha alargado hasta 58 días.

El ensayo de expansión sumergido en agua caliente, regulado mediante la norma ASTM D4792 [69], requiere que la muestra sea ensayada a máxima compactación posible, con grado de compactación obtenido según ensayo de Proctor Normal, ASTM D698 *Standard Test Methods for Laboratory Compaction Characteristics of Soil Using Standard Effort (12 400 ft-lbf/ft³ (600 kN-m/m³))* [93]. En el capítulo de caracterización básica del material de

esta tesis, se ha mostrado el resultado del proctor modificado realizado siguiendo la norma UNE 103501:1994 *Geotecnia. Ensayo de compactación. Proctor modificado* [41] sobre el material KOS, donde la máxima densidad seca $2,53\text{Mg}/\text{cm}^3$ se ha obtenido con 3,70% de humedad. Las probetas de este ensayo de expansión, se han compactado añadiendo 3,70% de humedad al material seco, y las densidades de probeta, que incluyen el agua, obtenidas en todas las probetas ensayadas han estado por encima de la densidad seca obtenida en el ensayo proctor modificado. Las densidades de KOS t0 0/25 I y KOS t18 0/25 I son las probetas que sobrepasan en 13% y 11% respectivamente la densidad seca. A mayor densidad de probetas, menor volumen de huecos entre partículas, y es de esperar que se tenga mayor expansión, pero los resultados no reflejan esta situación, sino lo contrario.

Tabla 4.7: Resultados del ensayo de expansión sumergido en agua caliente, ASTM D4792 (2), sobre la fracción 0/25mm y fina 0/4mm de KOS t0 y KOS t18

Muestra	Exp. 24h (%V)	Exp. 7 días (%V)	Exp. Final (%V)	Días ensayo	Volumen de huecos (%)	Densidad probeta (g/cm^3)
KOS t0 0/25 I	0,002	-0,07	-0,20	22,64	18,53	2,87
KOS t0 0/25 II	0,009	0,02	0,01	22,64	23,73	2,68
KOS t18 0/25 I	0,014	0,06	0,26	47,94	20,16	2,81
KOS t18 0/25 II	0,004	0,07	0,20	47,94	20,99	2,78
KOS t0 0/4 I	0,027	0,04	0,10	37,92	25,57	2,62
KOS t0 0/4 II	0,035	0,03	0,09	37,92	22,52	2,73
KOS t18 0/4 I	0,018	0,08	0,52	57,95	28,05	2,53
KOS t18 0/4 II	0,002	0,05	0,67	57,95	26,73	2,58

Por otro lado, la norma ASTM D4792 [69], especifica que se le ponga una sobrecarga de 4,5kg a cada probeta. Los ensayos sobre las probetas KOS t18 0/25 II y KOS t18 0/4 I se han realizado sin sobrecarga, y a las probetas KOS t0 0/4 I y II se les ha quitado la sobrecarga cuando llevaban 24 días de ensayo. En la experiencia de este ensayo sobre una muestra de KOS t0 0/4mm, y al ser la expansión registrada los primeros 24 días muy inferior a la obtenida en el ensayo de expansión a vapor, se ha optado por quitar la sobrecarga para comprobar que la sobrecarga no es la causa de esta baja expansión registrada. Por eso, en las dos fracciones de KOS t18 ensayadas con este procedimiento de expansión acelerado, se ha evaluado una de las réplicas sin sobrecarga.

La réplica de KOS t18 0/25 con sobrecarga, KOS t18 0/25 I, ha registrado una expansión final (0,26%V) superior a la réplica sin sobrecarga KOS t18 0/25 II (0,20%V), la diferencia es de 24% menos respecto a la normalizada con sobrecarga. El comportamiento se repite en la muestra de la fracción fina, ya que KOS t18 0/4 II con sobrecarga, ha dado como resultado final de expansión (0,67%V) 23% más que su réplica sin sobrecarga, KOS t18 0/4 I, 0,52 %V.

La norma de EEUU que recoge las especificaciones de los áridos para su uso en carreteras y aeropuertos, “*Standard Specification for Graded Aggregate Material For Bases or Subbases for Highways or Airports*” [99], indica que las escorias de acería deben presentar una expansión inferior a 0,5% en volumen, calculado según norma ASTM D4792 [69]. En este trabajo, la muestra de la fracción fina KOS 0/4mm a tiempo 18 meses de maduración, ha sobrepasado el límite de expansión para ser utilizado como árido en carreteras y aeropuertos.

La Figura 4.26 muestra las curvas de expansión obtenidas bajo agua caliente ($70\pm 3^\circ\text{C}$) de la fracción 0/25mm de la muestra KOS t0 y KOS t18, se han ensayado dos réplicas, las nominadas con I o II, y la curva intermedia es el promedio de ambas. La muestra KOS t0 0/25 I, la muestra más compactada, se ha retraído, y la otra réplica apenas ha sufrido variación volumétrica. En cambio, la muestra KOS t18 0/25 muestra una expansión en volumen de poco más de 0,2% en promedio. Estos resultados son muy bajos comparando con los obtenidos en el ensayo de expansión a vapor para las mismas muestras, ver Figura 4.21.

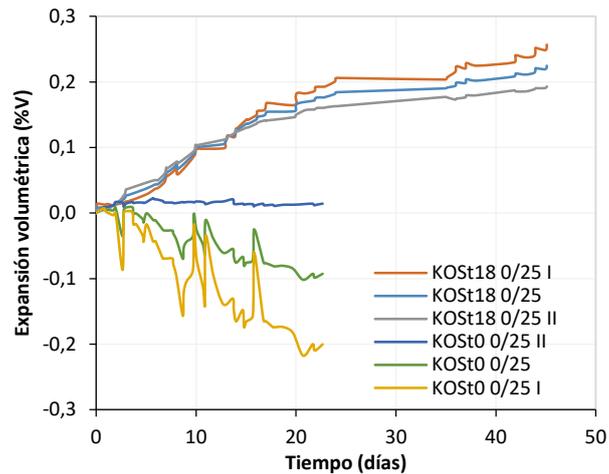


Figura 4.26: Resultados de ensayo de expansión sumergido en agua caliente, ASTM D 4792 [69], de dos réplicas de KOS t0 0/25mm y KOS t18 0/25mm junto a sus promedios

La Figura 4.27 recoge las curvas de expansión sumergiendo en agua la fracción fina, 0/4mm, a tiempo 0 y tiempo 18 meses de maduración de KOS. KOS t0 0/4mm en promedio de los resultados del ensayo a vapor dio una expansión en volumen de 9,80%, en cambio sumergido en agua 0,1% en volumen, la expansión más alta obtenida en este tipo de ensayos de expansión la ha mostrado KOS t18 0/4mm, llegando a una expansión de 0,6% en volumen en promedio de ambas probetas. A las probetas de KOS t0 0/4mm, a los 24 días de ensayo, se les ha quitado la sobre carga, lo cual se ve reflejado en las curvas con un ligero aumento de expansión, pero sin grandes saltos.

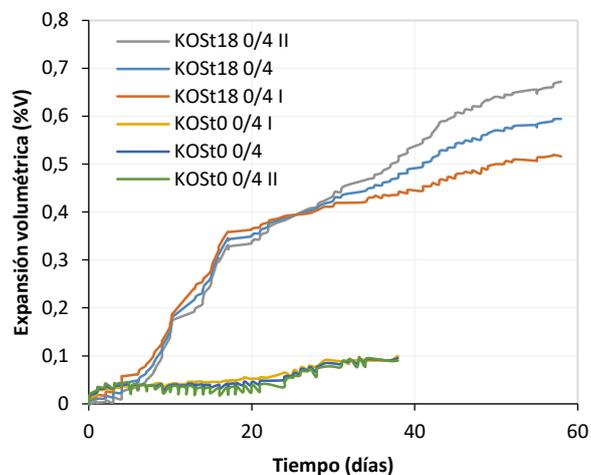


Figura 4.27: Resultados de ensayo de expansión sumergido en agua caliente, ASTM D 4792 [69], de dos réplicas de KOS t0 0/4mm y KOS t18 0/4mm junto a sus promedios

Los valores de expansión que se obtienen mediante el este ensayo, acelerando el proceso de hidratación de las fases susceptibles de hinchamiento potencialmente presentes en las escorias mediante agua caliente, son muy bajos comparados con los que se obtienen a base de vapor.

Tal como se ha mencionado en el estado del arte de este capítulo, Ramachandran y otros [71] en su trabajo sobre mecanismos de hidratación del óxido de cal ya apuntaron que la hidratación de CaO mediante vapor de agua ocasionaba mayor aumento de volumen, debido a que la cal hidratada mediante agua en forma líquida disolvía la fase hidratada, así disminuyendo el aumento de volumen. La Figura 4.28 muestra los puntos de concentración de alteraciones en el ensayo de expansión a vapor. Como se puede apreciar, la distribución de las nucleaciones es homogénea, esto es, en toda la probeta se encuentran alteraciones blanquecinas o marrones, de distinto tamaño pero distribuidos en toda la probeta.



Figura 4.28: Nucleaciones en las probetas ensayadas a expansión a vapor según norma UNE-EN 1744-1:2010+A12013 [17]

En cambio, en las pruebas realizadas de expansión sumergiendo las probetas en agua caliente en este trabajo, se han podido observar que había lavado de fases, o disolución de fases, ya que, en el agua, como en la parte superior de las probetas se observaba acumulación de partículas blanquecinas, ver Figura 4.29.



Figura 4.29: Eflorescencias en el ensayo de expansión sumergido en agua a 70°C, ASTM D4792 [69]

En el trabajo de Juckes [15] sobre la estabilidad volumétrica de escorias de acería, ya se indica que hay gran variabilidad en los resultados que se obtienen por los diferentes métodos de ensayo para medir el potencial de expansión de las escorias. En el trabajo mencionado se comparan los ensayos normalizados de Alemania a base de vapor, la misma recogida en la norma UNE-EN 1744-1 pero alargando el ensayo sólo 24h, la belga sumergiendo en agua a 80°C durante 20 días, y la británica manteniendo las probetas en cámara climática a 80°C con una humedad relativa de 90% durante 14 días. En esta comparación se obtienen expansiones de 6%, 12,6% y 2%, respectivamente según las normas citadas, sobre una muestra de escoria británica. Otras de las conclusiones de la comparación mencionada, es que las mayores expansiones no se obtienen en las muestras de escorias que presentaban mayor contenido de cal libre (medido en conjunto las fases en forma de óxidos, CaO, e hidróxidos, Ca(OH)₂).

George Wang y otros [20] en su trabajo sobre el uso de escorias de acería en forma granular, formulan una ecuación para la predicción de la expansión volumétrica de escorias. Dicha ecuación se basa únicamente en la hidratación de la cal libre en escorias. Dicha ecuación de predicción de expansión volumétrica de escorias es la recogida en la Ecuación 34.

$$Es = 0,38 * \gamma * F \qquad \text{Ecuación 34}$$

Donde γ es la densidad específica de escoria y F es el contenido de cal libre en la escoria.

Según esta ecuación, la expansión es directamente proporcional al contenido de cal libre. Wang y otros con la voluntad de aportar un ensayo indirecto rápido que sirva para predecir la expansión de escorias utilizadas como material granular [20], comprueban que los resultados de expansión obtenidos mediante esta ecuación, sobre tres escorias de horno básico (BOF), se ajusta a los valores obtenidos experimentalmente en el ensayo de expansión realizado según norma ASTM D4792 [69], además se indica que el valor teórico se ajusta mejor en aquellas réplicas ensayadas sin sobrecarga.

En la Tabla 4.8 se recogen los valores y resultados obtenidos con la ecuación de Wang y otros [20], para las muestras ensayadas a expansión según ASTM D4792 [69] en esta tesis. Cómo se puede ver, los resultados obtenidos en nuestros ensayos experimentales de expansión ASTM difieren mucho de los teóricos aplicando la ecuación de Wang y otros.

Wang y otros [20], a la hora de formular la ecuación de predicción de la expansión, ya mencionan que dejan de lado la influencia que podría tener la hidratación de los componentes de magnesio en la expansión final. En nuestro caso, por lo que hemos visto en los resultados de TGA sobre las muestras antes y después de ser expuestas al ensayo expansión de vapor, puede ser que haya sido el magnesio quien ha provocado la inestabilidad volumétrica. En los resultados de TGA antes y después del ensayo de expansión a vapor, lo que se observa es un aumento de la presencia de brucita, la fase hidratada de óxido de magnesio. No hay tanto aumento de portlandita en las muestras después del ensayo de expansión a vapor.

Tabla 4.8: Valores de los parámetros y resultados de expansión volumétrica, utilizados y obtenidos mediante la ecuación de potencial de expansión de George Wang [20].

	ys Densidad (g/m3)	F Cal libre (%peso)	Exp. Teórica (%V)	Exp. Medida (%V)	Diferencia respecto teórica
--	-------------------------------	--------------------------------	------------------------------	-----------------------------	--

KOS t0 0/25-1	3,55	0,60	0,81	-0,20	-124,55%
KOS t0 0/25-2	3,55	0,60	0,81	0,01	-98,23%
KOS t18 0/25-1	3,55	0,22	0,30	0,26	-11,58%
KOS t18 0/25-2	3,55	0,22	0,30	0,20	-32,91%
KOS t0 0/4-1	3,55	0,44	0,60	0,10	-83,26%
KOS t0 0/4-2	3,55	0,44	0,60	0,09	-84,91%
KOS t18 0/4-1	3,55	0,25	0,34	0,52	52,04%
KOS t18 0/4-2	3,55	0,25	0,34	0,67	97,92%

4.6.1.3 Expansión de probetas en condiciones de humedad y temperatura controladas

La Figura 4.30 muestra la evolución de expansión de las probetas fabricadas con KOS t0 y t18 de la fracción todo uno, guardadas en cámara húmeda a 20°C y 95% de HR. Las probetas de KOS t0 presentan una ligera y constante retracción con el tiempo, las probetas en promedio han disminuido 0,25% en volumen. En cambio, las probetas de KOS t18 se puede decir que no han sufrido variación desde que fueron fabricadas.

Los saltos puntuales o picos que se aprecian en las curvas, más bien se deben a las desviaciones del equipo o procedimiento medición, ya que en las sucesivas lecturas se corrigen tales desviaciones puntuales, marcando la tendencia general.

Estos valores de expansión o retracción, comparados con los obtenidos en los ensayos acelerados de expansión a vapor son muy bajos. La expansión natural de las escorias se comienza a percibir pasados tres o más años, estos resultados son conocidos por los estudios del grupo de MATCAR (UPC).

En relación a la retracción es posible que se deba a la pérdida de agua de fabricación de las probetas, o bien que se esté presentando un ligero proceso aglomeración debido a las fases con propiedades cementantes. Es claro que las fases no son altamente activas, pero en el transcurso del tiempo sí generan aglomeración.

La diferencia con la muestra KOS t18, es que ésta ha sufrido un periodo de envejecimiento en el cual las fases mencionadas han reaccionado en cierta medida y podrían generar menor aglomeración.

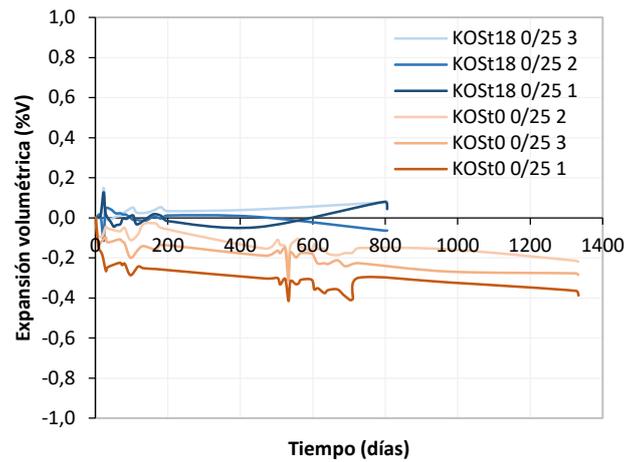


Figura 4.30: Expansión/retracción medida en 3 probetas fabricadas de KOS t0 y KOS t18 respectivamente, las probetas se han guardado en condiciones climáticas controladas (95%HR, 20°C)

4.6.1.4 Expansión de la escoria en estado confinado en cilindros de hormigón

Se ha hecho el seguimiento de las variaciones volumétricas de los cilindros de hormigón cargados con escoria de HAE. Dos cilindros de hormigón, ver dimensiones y especificaciones en el apartado de metodología, Figura 4.9. Éstos han sido rellenados con escoria de HAE, KOS Cilindro específicamente, simulando así las condiciones de confinamiento que la escoria de HAE puede estar sometida si es utilizada como material granular donde los desplazamientos están impedidos, como puede ser el caso de bases y/o sub-bases entre bordillos.

Los cilindros de hormigón se han rellenado con KOS Cilindro a 11 meses de maduración del material a la intemperie tapado con una lona. Se toma la lectura inicial, de la distancia entre los puntos metálicos a ambos lados de la muesca, tras finalizar el proceso de sellado de los cilindros. Durante el seguimiento de la posible variación volumétrica, periódicamente se registran las variaciones que ha habido entre los puntos respecto la lectura inicial. A los 419 días desde la primera lectura, los cilindros cargados con escoria se han encontrado fracturados longitudinalmente a lo largo de la entalla, ver Figura 4.31, esta última realizada con el propósito de inducir o concentrar las deformaciones. El cilindro vacío no ha mostrado fracturas durante todo el periodo de seguimiento.



Figura 4.31: Cilindros de hormigón en masa (diámetro 1m), rellenos de KOS Cilindro fracturados a los 419 días desde su implantación

Hasta el momento de fractura de los cilindros, se considera que la variación entre los puntos de medición a ambos lados de la ranura es extrapolable a todo el perímetro, es decir, que la variación registrada en 10 cm (distancia entre dos puntos metálicos a misma altura del cilindro) se ha mantenido constante en todo el perímetro. Luego la variación en % en este tramo de 10 cm se extrapola a todo el perímetro. En cambio, una vez que los cilindros están rotos, no hay continuidad en el cilindro, y al haber una línea paralela al eje del cilindro en la superficie perimetral, suponemos que toda la deformación perimetral es la que se registra en este tramo de 10 cm de perímetro, y la variación perimetral en porcentaje es la variación registrada en los 10 cm respecto el perímetro total del cilindro.

Con las consideraciones mencionadas en el párrafo anterior, la Figura 4.32 muestra los resultados de expansión volumétrica de los cilindros. Cómo se puede apreciar, la ruptura de los cilindros a los 419 días aparece reflejado con un incremento en volumen acusado, y a unos 225 días a posteriori otra expansión acusada. Los dos aumentos de volumen coinciden en los sucesivos veranos después de un año de fabricación, luego uno de los parámetros meteorológicos que parece que ha influido es la temperatura, ya que los dos incrementos acusados en volumen coinciden con los periodos de temperatura más alta, ver Figura 4.33. Aun así, la expansión provocada por la temperatura perdura en el tiempo, baja ligeramente en los meses más fríos, pero no tanto como ha subido. El cilindro vacío, muestra un comportamiento de variación en volumen opuesta a los cilindros cargados con material KOS, ya que, en condiciones de más temperatura el volumen del cilindro se retrae y cuando baja la temperatura aumenta de volumen. De todos modos, la variación del volumen del cilindro vacío es inferior a 0,05% en volumen.

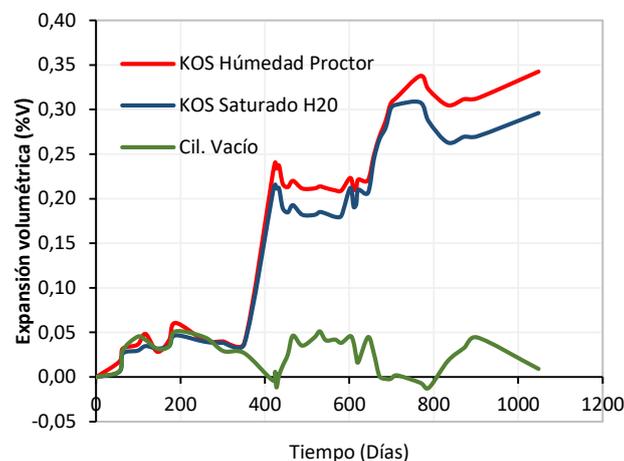


Figura 4.32: Expansión volumétrica de los cilindros de hormigón rellenos con KOS, uno con humedad óptima de Proctor modificado [41], otro con exceso de agua. Cil. Vacío es el cilindro de hormigón de mismas dimensiones sin relleno alguno.

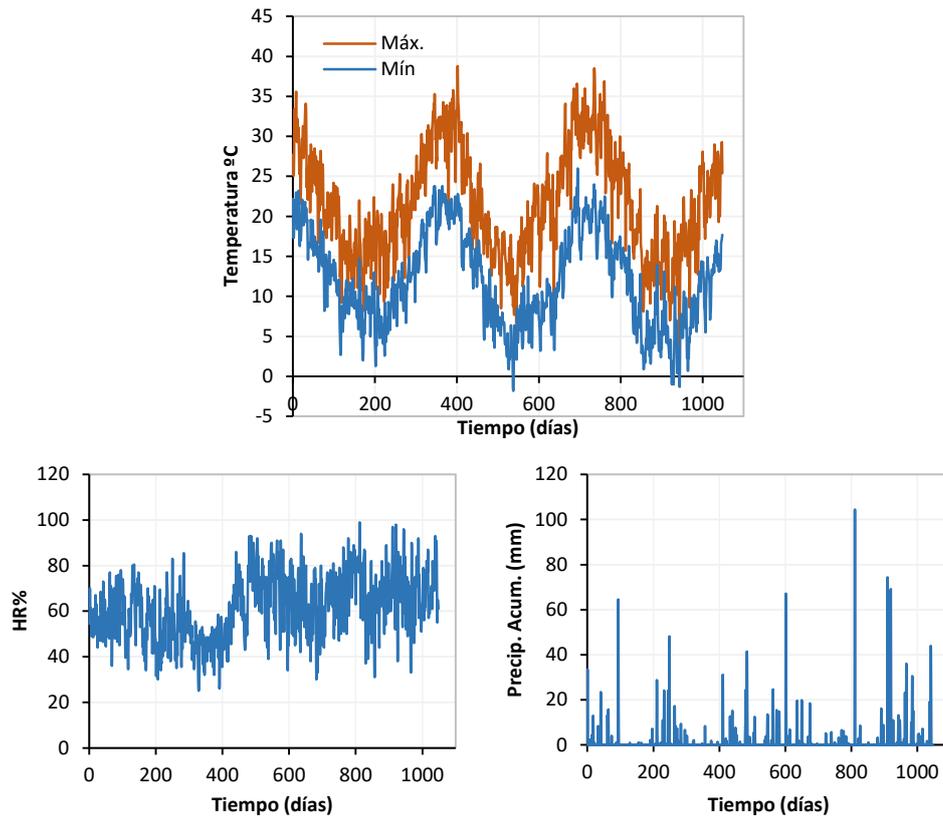


Figura 4.33: Temperatura máxima y mínima, humedad relativa y precipitación acumulada registradas en la estación meteorológica automática de Vallirana, fuente [100].

El cilindro relleno con humedad óptima de Proctor presenta una expansión volumétrica más alta que el relleno con saturación de agua, pero el comportamiento expansivo es similar ya que presentan curvas con mismo patrón. La diferencia entre ambos cilindros radicaba en la cantidad de agua (un cilindro compactado con la humedad óptima de Proctor, y el otro una vez compactado saturado con agua), pero una vez abiertos longitudinalmente los cilindros, es de esperar que la humedad interior en ambos cilindros sea similar. De todos modos, en los dos ensayos normalizados de expansión sobre escorias, ya se ha visto que sumergiendo las probetas en agua caliente según ASTM 4792 [69], la expansión registradas es muy inferior, suponemos que es debido al fenómeno de lixiviación y lavado.

Por otro lado, teniendo en cuenta que el hormigón del cilindro era un HM 30, y considerando que la resistencia a tracción es un 10% de la resistencia característica a compresión, se tiene que el cilindro ha estado expuesto a una presión interna que ha generado una tensión circunferencial superior a 3 MPa, puesto que los cilindros han roto. Considerando los cilindros como superficies de revolución y aplicando la teoría de la membrana delgada, se tiene que la tensión circunferencial se puede calcular como sigue, ver Ecuación 35

$$\sigma = \frac{P \cdot r}{e} \quad \text{Ecuación 35}$$

Donde P es la presión interna, r el radio del cuerpo de revolución y e espesor de la pared. Aplicando esta teoría sobre los cilindros y para una tensión igual a 3MPa se tiene una presión interna de 0,5MPa. Considerando que esta presión ha sido generada por el volumen

de escoria, tenemos una fuerza de expansión por unidad de volumen del orden del 2,2 N/cm³.

4.6.2 Fuerza de expansión

4.6.2.1 Calibración del equipo

A continuación, se muestran los resultados de las experiencias de calibración, de la experiencia con el molde vacío, con el material inerte, con granito y la experiencia inicial con KOS t0 sin finos (2/25mm).

La Figura 4.34 recoge los resultados de la experiencia con el equipo de fuerza de expansión en vacío. En los gráficos se puede observar, por una parte, que la temperatura del agua envolvente del molde es muy similar a la temperatura del recipiente en sí, llegando a un máximo de 67°C. Las dos curvas se solapan en el inicio del calentamiento, indicando buena transmisión de calor desde el exterior al interior del molde. Por otro lado, la bajada de temperatura al desconectar la fuente de calor, es más acusada en el agua que dentro del molde, aunque al final se alcanza la misma temperatura ambiente. Luego el sistema transmisión de calor al interior del molde efectuado desde el exterior es correcta.

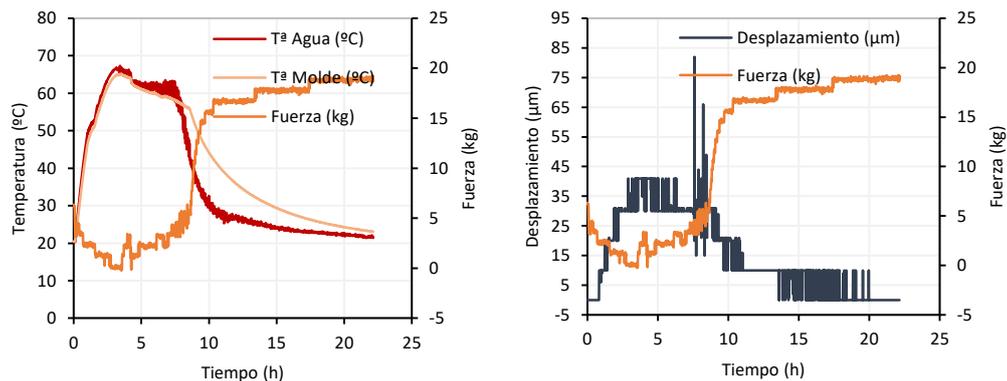


Figura 4.34: Calibración equipo para medir la fuerza de expansión. Experiencia con molde vacío, registros de temperatura, carga y deformación en función de tiempo de ensayo.

En relación a la carga y desplazamiento en función de la temperatura del sistema, decir que a medida que la temperatura del equipo aumenta los registros de carga disminuyen, recíprocamente, cuando la temperatura disminuye la carga registrada aumenta. Se observa el mismo comportamiento para el desplazamiento. Cuando la temperatura baja, la deformación del equipo tiende a cero, los elementos metálicos vuelven a su estado original, haciendo que se comprima nuevamente la célula debido a la precarga aplicada inicialmente. Este comportamiento se debe a los fenómenos de dilatación y contracción generados en los elementos metálicos del equipo por altas temperaturas. La deformación registrada a la altura del pistón, esto es, donde se apoya la célula de carga, tiene un valor máximo de 80µm.

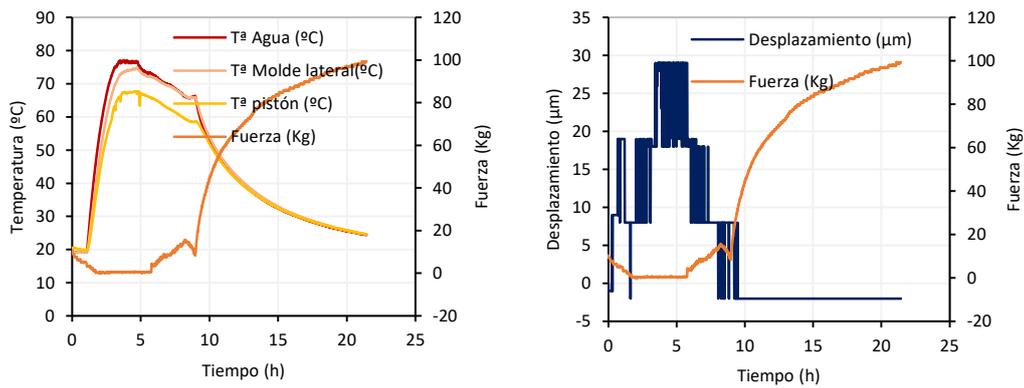


Figura 4.35: Calibración equipo expansión de Fuerza. Experiencia con molde cargado con esferas de vidrio de 4mm de diámetro, registros de temperatura, carga y deformación en función de tiempo de ensayo.

Como se observa en Figura 4.35, en la experiencia con esferas de vidrio, la temperatura lateral del molde, superior del molde (pistón) y del agua, presentan el mismo comportamiento tanto en su etapa de calentamiento como de enfriamiento. Esta concordancia en los datos hace suponer que el interior del molde también está a la misma temperatura registrada en el agua. Aunque la variación de resultados de la parte superior del molde presenta una tendencia parecida siempre es inferior a la temperatura lateral del molde y de agua. Deducimos que esto es debido a que el termopar no está sumergido en el agua, y además se encuentra más distanciado de la superficie del agua caliente. La temperatura máxima registrada ha sido 75°C.

En la primera gráfica (Figura 4.35) se observa también que, con el aumento de temperatura, la carga o fuerza registrada por la célula disminuye. Aproximadamente en la hora 9, estando el sistema dilatado, la precarga ha sido incrementada con 10kg adicionales. Al bajar la temperatura y contraerse el sistema, la precarga aplicada real fue de aproximadamente 110kg valor que no se registró inicialmente debido a la dilatación del sistema.

En la segunda gráfica (ver Figura 4.35), se observa nuevamente una deformación del equipo cuando aumenta la temperatura. Sin embargo, el valor de este desplazamiento es menor al presentado cuando el molde está sin material. Esta variación de los datos puede ser debido a una acomodación de las esferas durante la fase de aumento de temperatura. El valor máximo de desplazamiento generado ha sido de 27µm. A medida que disminuye la temperatura el desplazamiento retorna a sus registros iniciales. Este fenómeno es nuevamente debido a la dilatación y contracción que presentan los elementos metálicos del equipo.

Después de las primeras experiencias con el equipo vacío, y con un material artificial, geoméricamente perfecto no expansivo, se realiza una prueba del equipo con un material natural, en morfología (granulometría, rugosidad, redondez, etc.) similar al árido siderúrgico. Para esta prueba se ha utilizado un árido granítico.

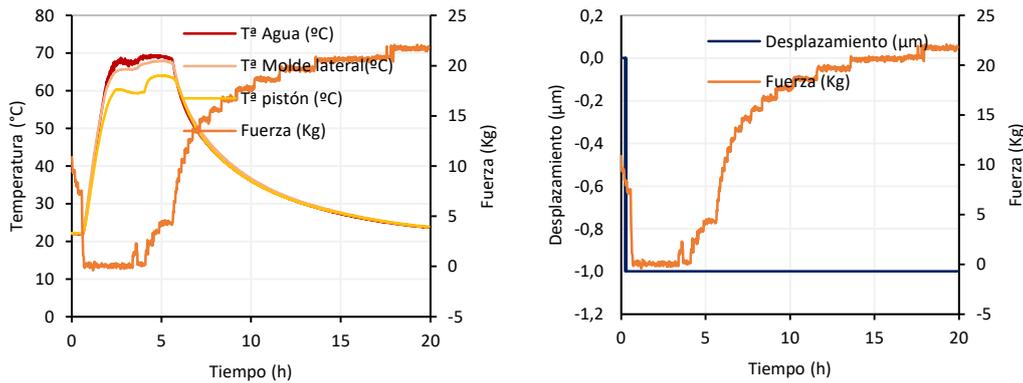


Figura 4.36: Calibración equipo expansión de fuerza. Experiencia con árido natural granítico, registros de temperatura, carga y deformación en función de tiempo de ensayo.

La Figura 4.36 recoge las tres temperaturas (del agua envolvente, del lateral y superior del molde), la fuerza y el desplazamiento vertical en el ensayo realizado con árido granítico. Como se puede apreciar la transferencia de calor desde el exterior al interior del molde es satisfactoria, ya que las tres temperaturas son muy similares. Teniendo en cuenta los resultados de este ensayo se puede concluir que el sistema transmite temperatura de una manera óptima cumpliendo con los requerimientos, ya que la temperatura deseada ($70\pm 3^{\circ}\text{C}$) y generada por medio de la fuente de calor en el agua se transmite con la misma intensidad al molde y por ende a la muestra en su interior.

Por otro lado, se observa también, que la influencia de temperatura es latente en la carga registrada: en la subida inicial de temperatura, los diferentes componentes metálicos se dilatan, luego la carga o fuerza disminuye, hay una disminución de 10kg de la precarga inicial, y en cuanto baja un poco la temperatura, a las 3,5h, la fuerza sube. Esto puede ser indicativo de la fuerza que genera la dilatación de las columnas que impiden la deformación del isocar o molde. En cuanto baja la temperatura, la fuerza sube, hasta alcanzar los 20kg finales, que es la suma de la precarga inicial de 10kg más 10kg.

En cuanto a la deformación registrada se observa que la deformación de la célula es despreciable durante el periodo del ensayo. La variación máxima es de $1\mu\text{m}$ y se presenta durante la primera hora, periodo estipulado para la estabilización de los dispositivos de medición.

Por último, se van a presentar los resultados de la prueba de calibración con KOS t0 2/25mm. La duración del ensayo ha sido aproximadamente de 24 días, contando con el tiempo de enfriamiento final del sistema. A poco más de 22 días de ensayo, se ha producido un fallo en el sistema de calentamiento (la resistencia que calentaba el agua envolvente se ha quemado), forzando a que la prueba se detenga. A continuación, se presentan los resultados obtenidos.

Tal como se ha mencionado en las previas pruebas de calibración, en la Figura 4.37 se puede observar que la diferencia entre la temperatura del agua, en el lateral del molde y en la tapa del molde, pistón, se mantiene constante. Esto es, en la parte superior del molde, sobre el pistón, la temperatura es un poco más baja, unos 6°C en promedio menos que en el agua y lateral del molde. Sin embargo, en la gráfica (Figura 4.37) se observan picos de bajada que representan cambios de temperatura considerables en el sistema. Esta variación en la

temperatura del sistema se debe principalmente a una pérdida de agua envolvente y variación de la temperatura diurna. Por la noche, al bajar la temperatura ambiente, la resistencia trabaja más para mantener la temperatura del agua, hay mayor evaporación de agua debido a la diferencia de temperatura, con lo que el sistema de dosificación constante no mantiene el nivel de agua envolvente, bajando así la temperatura del conjunto por las noches. La variación promedio ha sido de aproximadamente 15°C. Al no ser constante esta temperatura e influir en los fenómenos de dilatación y retracción del equipo, como se ha demostrado anteriormente, se ven afectados los valores de la fuerza de expansión registrados por la célula de carga. Los picos de bajada de temperatura, coinciden con los picos de aumento de la fuerza.

Al transcurrir un periodo de tiempo y estabilizarse el sistema, a partir del día 8, se genera un incremento en la fuerza de expansión que se ha mantenido remanente hasta que el sistema falla. La causa más probable de este fenómeno, es que los componentes de la escoria negra de HAE, KOS t0 2/25, hayan reaccionado y generado una fuerza de hinchamiento, la cual es registrada por la célula de carga. De todos modos, está fuerza remanente es muy baja, y se intuye que es debido a fenómenos de lavado y lixiviación que provoca tener el molde sumergido en agua.

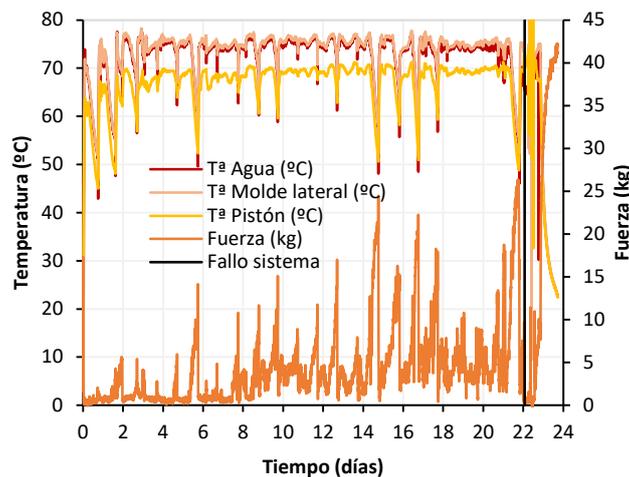


Figura 4.37: Calibración equipo expansión de Fuerza. Primera experiencia con árido siderúrgico, KOS t0 2/25mm, registros de temperatura (°C) y Fuerza (Kg).

La Figura 4.38 muestra el desplazamiento vertical y la fuerza registrada en la experiencia con KOS t0 2/25mm, en la gráfica se observa que a pesar de que hay una influencia de la temperatura en la deformación del sistema, estos desplazamientos son mínimos y no generan una afectación significativa en el sistema, es decir el desplazamiento es nulo. Cuando más bajo está la superficie superior del molde, es cuando mayor fuerza se registra, esto es, al bajar la temperatura, el cuerpo del molde se contrae, y la célula de carga alcanza el máximo.

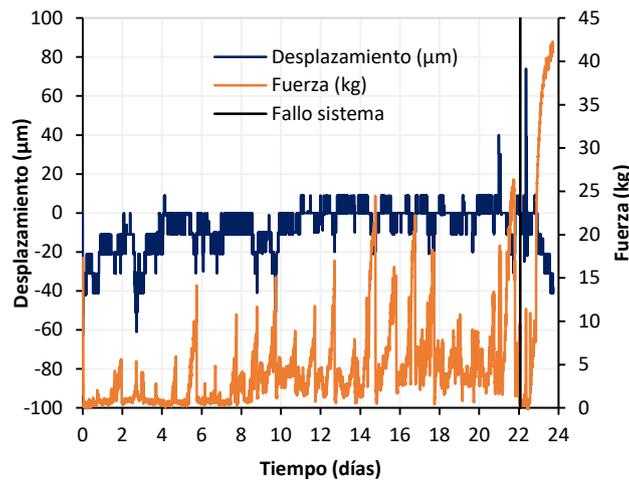


Figura 4.38: Calibración equipo expansión de Fuerza. Primera experiencia con árido siderúrgico, KOS t0 2/25mm, registros de desplazamiento vertical del pistón (tapa del molde) y Fuerza (Kg).

Tras los ensayos de fuerza llevados en el equipo vacío, con esferas de vidrio, con material granítico, y especialmente con esta última experiencia con árido siderúrgico y más larga que las anteriores en el tiempo, 24 días, se llega a las siguientes conclusiones en relación a la calibración del sistema:

- Al calentar el sistema alrededor de 70°C , los elementos metálicos se dilatan y hay una pérdida de fuerza axial. En la experiencia con material granítico se ha estimado que esta pérdida de fuerza ronda alrededor de 10kg al subir la temperatura a 70°C .
- Por otro lado, esta dilatación del sistema se ve reflejado en los desplazamientos del LVDT colocado sobre el pistón del molde. De todos modos, los desplazamientos absolutos registrados con árido natural son nulos, y en el ensayo con árido siderúrgico estos desplazamientos se minimizan y tienden a estabilizarse a lo largo del tiempo.
- Aunque la transferencia de calor al material en el interior del molde metálico, es factible realizarlo mediante agua envolvente a 70°C , el mecanismo acarrea una serie de problemas. Por un lado, presenta dificultades para mantener la temperatura constante, debido a la diferencia de temperatura diurna y nocturna, además de la variación del nivel de agua. Por otro lado, las bajas fuerzas de expansión registradas en la experiencia con árido siderúrgico a lo largo de 24h, nos hace pensar que los componentes susceptibles de expansión son lixiviados y/o lavados por el agua envolvente. En este punto se decide realizar los ensayos de expansión según norma ASTM D4297 [69] para corroborar la hipótesis. Tal como se ha mostrado en los resultados de dicho ensayo, las expansiones registradas han sido muy inferiores a los registrados en los ensayos de expansión acelerados mediante vapor.

Por lo expuesto en el párrafo anterior, se decide acelerar el proceso de expansión de una forma similar a la que se hace en el ensayo de vapor. Esto es, colocando una camisa calentadora al molde y añadiendo la cantidad de agua necesaria para la hidratación al interior del molde mediante un sistema de goteo. Además, lo que interesa es que el agua esté en forma de vapor, por lo que se sube la temperatura del sistema para que en el interior

del molde se tengan unos 100°C. Para que no haya exceso de agua, se limita la cantidad de agua a 1l/12h (ver Figura 4.15). Con el nuevo sistema, se repiten los ensayos de calibración para determinar la pre-carga inicial necesaria, ya que se ha visto que por los fenómenos de dilatación se pierde parte de la misma. Con los ensayos previos se determina que la precarga necesaria debe ser de 130 a 140kg.

4.6.2.2 Fuerza de expansión total

A continuación, se muestran los resultados de los ensayos de fuerza de expansión. Se han realizado dos réplicas de KOS t0 0/25mm, y otras dos de KOS t18 0/25mm.

Las figuras Figura 4.39, Figura 4.40, Figura 4.41 y Figura 4.42 muestran las curvas de fuerza de expansión, junto a los desplazamientos del pistón (tapa superior del molde) y las correspondientes temperaturas. Todas las curvas son similares, al iniciar el ensayo se aplica una precarga de 135 ± 5 kg para que la célula de carga entre en compresión, esta precarga se mantiene constante, hasta que el sistema se calienta, y por dilatación del conjunto la precarga se disipa, llegando a un valor mínimo. Después, el material al estar en contacto con agua a una temperatura elevada (los diferentes sensores están entre 90-100°C, se estima que el material también esté a esa temperatura, aunque le cueste más tiempo alcanzar la misma) comienza a expandir, o en este caso a ejercer una fuerza de expansión ya que el movimiento está impedido por el isocaro. El incremento de fuerza en el tiempo, la curva de fuerza de expansión, tiene forma de curva S (como las curvas del ensayo de expansión a vapor) y alcanza su asíntota a un tiempo determinado, punto que se considera como potencial fuerza de expansión de la muestra. En este punto, se supone que se ha alcanzado el máximo de fuerza que puede generar la expansión, luego se apaga el sistema de calentamiento, y la fuerza aumenta, debido a la retracción del sistema. La razón de este salto al final, puede que sea debido a la recuperación de la precarga, ya que el sistema se vuelve a contraer al bajar la temperatura. Además, en todas las experiencias, el pico final de fuerza es superior a la bajada que se registra en el inicio del ensayo, esto es, es superior a la precarga inicial.

Respecto a las curvas de desplazamiento, indicar que el desplazamiento en todos es muy bajo, ya que el mayor registrado corresponde a la muestra KOS t0 0/25 II, y no alcanza 200 micras. También se debe mencionar que, en general, hay un desplazamiento que queda remanente al final del ensayo. Luego, la diferencia entre la precarga inicial y el pico final de fuerza, puede ser que se deba efectivamente a la compresión que ejerce sobre la célula de carga la deformación remanente.

En cuanto a la temperatura, en las cuatro experiencias, la temperatura lateral del molde ha estado alrededor de 100°C, la temperatura de la camisa (registrado a través de un termopar entre la camisa térmica y el molde de la probeta) presenta las mayores variaciones, aun así, la diferencia es menor de 10°C, y, por último, la temperatura del pistón o la tapa superior se ha mantenido en torno a 97°C. Indicar que, en la segunda réplica de KOS t0, no se han almacenado los datos del comienzo del ensayo.

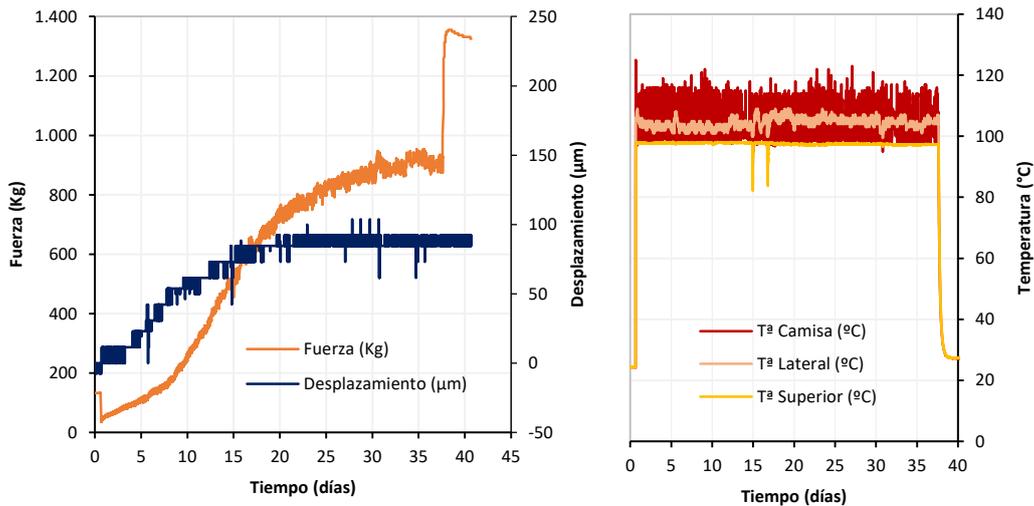


Figura 4.39: Fuerza (kg) y desplazamiento vertical (μm) (izq.); Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) (dcha.) de KOST0 0/25mm I

La Figura 4.40 refleja el comportamiento de la fuerza de expansión de la muestra KOS t0 0/25 II. En esta curva destaca el pico de aumento de desplazamiento que presenta alrededor de 20 días de ensayo. A mismo tiempo de ensayo, 17-20 días, la fuerza de expansión se ha mantenido constante y coincidiendo con el salto del desplazamiento se vuelve a registrar aumento de fuerza. A 31 días de ensayo, se vuelve a registrar incremento de desplazamiento y fuerza, a esta altura del ensayo, los incrementos han sido menos acusados.

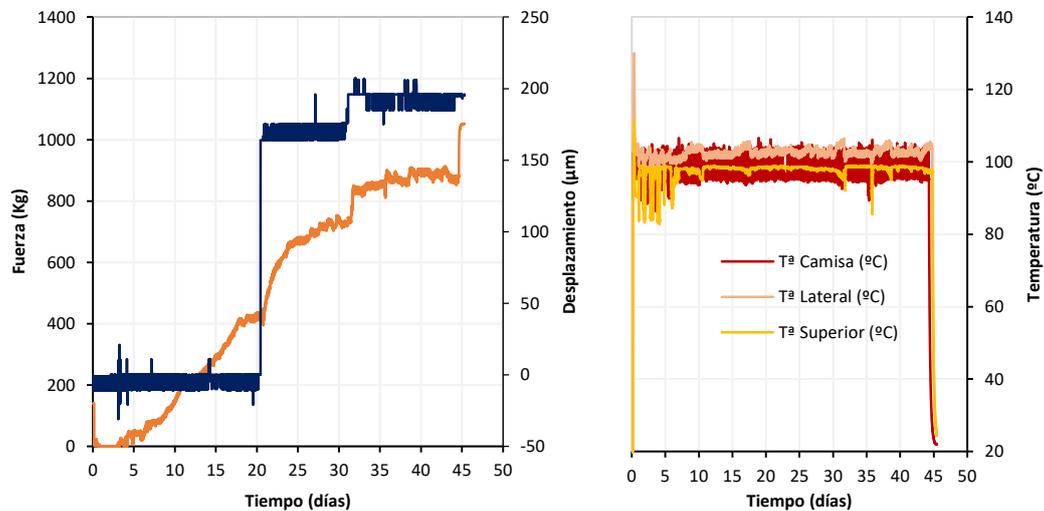


Figura 4.40: Fuerza (kg) y desplazamiento vertical (μm) (izq.); Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) (dcha.) de KOST0 0/25 II

La Figura 4.41 muestra las curvas de fuerza y desplazamiento del ensayo de fuerza de expansión de KOS t18 I. El valor inicial de precarga (132kg) se mantiene constante durante el calentamiento, al llegar la temperatura de camisa a 100°C , el conjunto de elementos metálicos (columnas, molde, etc.) al estar dilatados, la precarga se pierde y la fuerza está prácticamente en un kilogramo. Después la curva tiene forma de S, llegando a una asíntota y fuerza total de 345-391kg. En este punto, se apaga el sistema de calentamiento, y la fuerza

aumenta llegando a un valor de 238kg. La curva de deformación longitudinal presenta una diferencia absoluta entre el punto inicial y final de 40 μ m.

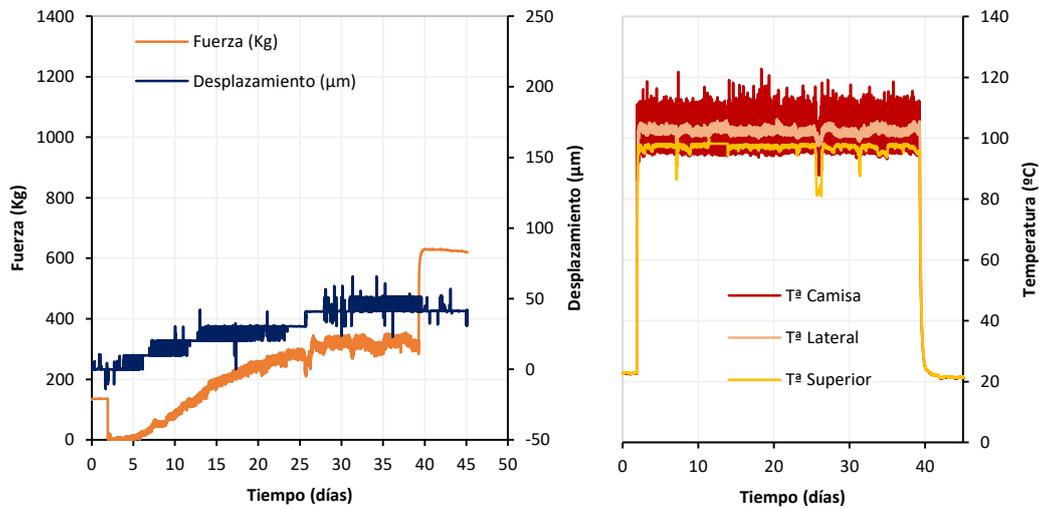


Figura 4.41: Fuerza (kg) y desplazamiento vertical (μ m) (izq.); Temperaturas ($^{\circ}$ C) (dcha.) de KOST18 0/25 I

La Figura 4.42 presenta las curvas de fuerza y desplazamiento de la tapa del molde del ensayo de fuerza sobre KOS t18 0/25 II. En este caso, la precarga inicial ha sido de 135kg, y en el séptimo día se ha iniciado el calentamiento del sistema, por lo tanto la pre-carga inicial disminuye. Durante el ensayo la fuerza alcanza asíntota alrededor de 500kg. En este caso, el salto o pico de fuerza es de unos 400kg. El desplazamiento al final del ensayo sí registra un ligero descenso, que se ve reflejado con una pequeña pérdida de fuerza después del salto o pico.

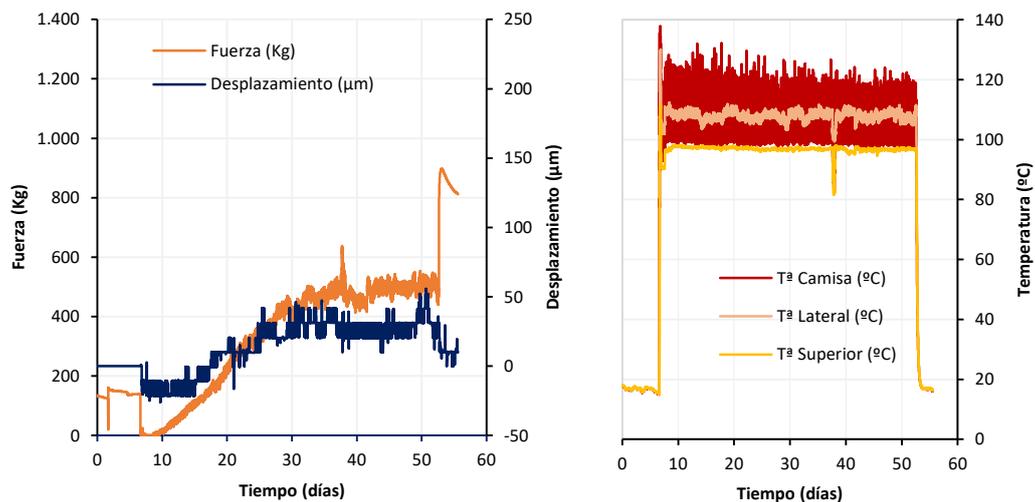


Figura 4.42: Fuerza (kg) y desplazamiento vertical (μ m) (izq.); Temperaturas ($^{\circ}$ C) (dcha.) de KOST18 0/25 II

La Tabla 4.9 recoge los resultados finales de los ensayos de fuerza de expansión. Como se puede apreciar, en promedio las muestras de KOS t0 han registrado fuerzas totales de unos

900kg, muy superiores a las registradas por las muestras de 18 meses de maduración, KOS t18, alrededor de 445kg. Luego se puede concluir que en 18 meses de maduración en bidones, la potencial fuerza de expansión de KOS ha sido reducida a la mitad.

Tabla 4.9: Resultados de fuerza total de expansión

	Precarga (Kg)	Fuerza total (kg)	Fuerza por volumen (N/cm ³)	Desplazamiento vertical (µm)
KOS t0 0/25 I	133,18	917,38	4,24	92,30
KOS t0 0/25 II	140	884,684	4,09	196
KOS t18 0/25 I	132,70	391,07	1,81	41
KOS t18 0/25 II	135	498	2,3	31,10

Estos ensayos de fuerza de expansión han sido realizados, obteniendo la muestra de forma que la distribución de tamaño de partícula siga la parábola de Fuller. Con esta granulometría continua de muestra, y enrasando la muestra en la parte superior del molde, se estima que el volumen de la probeta ensayada es la misma que el molde en vacío, con su correspondiente volumen de huecos entre partículas, que se conoce que está del orden del 25% en volumen, puesto que estamos ante una distribución de tamaño de partícula continua. Por consiguiente, las siguientes figuras, ver Figura 4.43 y Figura 4.44, muestran la fuerza de expansión por unidad de volumen, expresado en N/cm³. El patrón de la curva se mantiene, y se obtiene que KOS t0 0/25 ejerce una fuerza de expansión de 4N/cm³ en promedio de las dos réplicas, en KOS t18, esta fuerza por unidad de volumen disminuye a 2N/cm³. Luego, en fuerza de expansión sí que ha tenido efecto el envejecido de las muestras durante 18 meses.

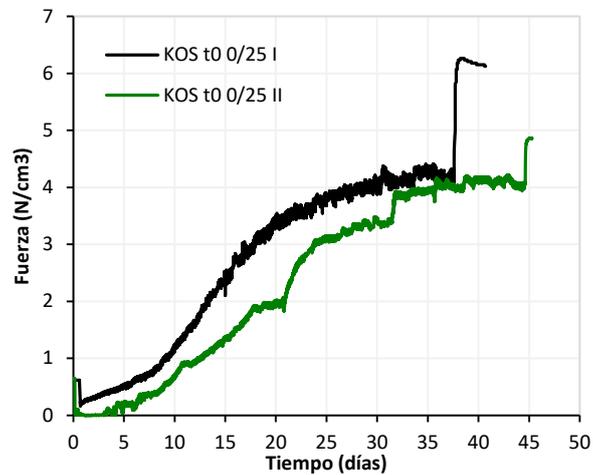


Figura 4.43: Fuerza por unidad de volumen, N/cm³, de KOS t0 0/25mm I y II

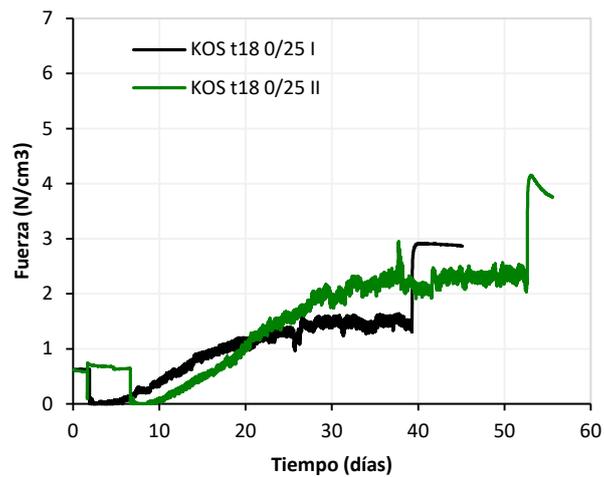


Figura 4.44: Fuerza por unidad de volumen, N/cm^3 , de KOS t18 0/25mm I y II

4.6.2.3 Determinación de la ratio de ruptura “R” de las partículas de escoria (ensayo en autoclave)

A continuación, se presentan los resultados del ensayo realizado mediante el equipo de autoclave con el propósito de evaluar la inestabilidad volumétrica individual de cada una de las partículas y encontrar un índice de rotura de la muestra analizada. Estos resultados son para extraer la ratio de ruptura, esto es, porcentaje de ruptura para poder extrapolar la fuerza de expansión total, obtenida en función del volumen compactado, a fuerza de expansión por volumen de escoria efectivamente expansiva.

En el análisis visual realizado sobre las partículas sometidas a 10 ciclos de autoclave ($135^{\circ}C$, 2bar de presión, 4h), se distinguían tres tipologías de alteración superficial: (a) puntos generados por oxidación de hierro de color naranja, (b) superficie blanquecina o concentración de punto local blanco como síntoma de lavado o hidratación de nódulo de fases hidratables, y por último (c) ruptura de partícula. La Figura 4.45 recoge ejemplos de alteraciones observadas en los ciclos de autoclave.

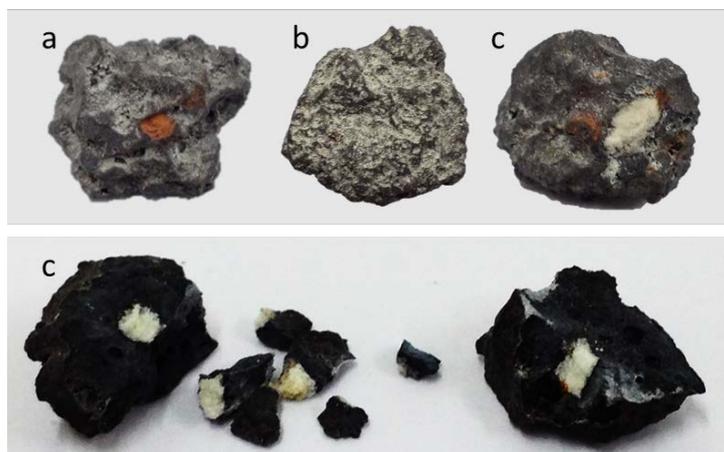


Figura 4.45: Alteraciones en superficie de partícula observadas en los ciclos de autoclave

Las partículas se incorporaban de dos formas en la autoclave, una colocándolas directamente a las condiciones de entorno de la autoclave (lo que se entiende como a vapor en lo que sigue) y, otra, cubriéndolas con agua por completo en un recipiente e introduciendo el recipiente en autoclave (sumergido en agua). La Figura 4.46 muestra cómo se introducen las partículas en la autoclave, sumergidos en agua y a vapor.



Figura 4.46: Ejemplo de colocación de partículas en autoclave, sumergidas en agua y a vapor.

Para la muestra KOS t0, se analizaron partículas de las tres fracciones, 0/4, 4/11,2 y 11,2/25mm, sin embargo, las partículas de la fracción 0/4mm han sido de tamaño entre 2 y 4mm. En total, de cada una fracción se ensayan 45 partículas sumergidas en agua y otras 45 a vapor. Para la muestra KOS t18, se han analizado 50 partículas de las dos fracciones gruesas.

La Tabla 4.10 muestra las alteraciones en superficie en los diez ciclos (135°C, 2bar y 4h cada ciclo) de autoclave sobre partículas de tamaño nominal 11,2/25mm. Los resultados no muestran ninguna tendencia clara respecto a la condición en la que se ha sometido, esto es, a vapor o sumergido en agua. De las partículas de KOS t0 11,2/25 sumergidas bajo agua no ha roto ninguna, en cambio este porcentaje en la muestra KOS t18 sube a 4%. En cambio, las partículas de KOS t0 expuestas a vapor, el 2,22% de las mismas se ha roto, en cambio ninguna de las de KOS t18 a vapor.

Tabla 4.10: Resultados de observaciones de partículas de la fracción 11,2/25mm después de 10 ciclos en Autoclave

KOS 11,2/25mm						
	Partículas Sumergidas			Partículas al Vapor		
Nº Partículas	45			45		
KOS t0	Naranja	Blanco	Fractura	Naranja	Blanco	Fractura
	36	5	0	32	15	1
	80,00%	11,11%	0,00%	71,11%	33,33%	2,22%
Nº Partículas	50			50		
KOS t18	Naranja	Blanco	Fractura	Naranja	Blanco	Fractura
	18	16	2	17	16	0
	36%	32,00%	4%	34,00%	32%	0,00%

En las partículas de la fracción 4/11,2mm han mostrado un comportamiento contrario al observado en la fracción gruesa, ver Tabla 4.11. Esto es, KOS t0 4/11,2 presenta ratio de ruptura 4,44% en partículas sumergidas en agua, y de las partículas de KOS t18 sólo han roto a exposición de vapor. Luego, no se puede concluir si las partículas son más susceptibles a rotura sumergidas en agua o expuesto a vapor de agua.

Tabla 4.11: Resultados de observaciones de partículas de la fracción 4/ 11,2mm después de 10 ciclos en Autoclave

KOS 4/11,2mm						
	Partículas Sumergidas			Partículas al Vapor		
Nº Partículas	45			46		
KOS t0	Naranja	Blanco	Fractura	Naranja	Blanco	Fractura
	22	2	2	29	0	0
	48,89%	4,44%	4,44%	63,04%	0,00%	0,00%
Nº Partículas	50			50		
KOS t18	Naranja	Blanco	Fractura	Naranja	Blanco	Fractura
	13	10	0	13	10	2
	26%	20,00%	0,00%	26,00%	20%	4,00%

Tabla 4.12: Resultados de observaciones de partículas de la fracción 0/4mm después de 10 ciclos en Autoclave

KOS t0 0/4mm						
	Partículas Sumergidas			Partículas al Vapor		
Nº Partículas	50			34		
KOS t0	Naranja	Blanco	Fractura	Naranja	Blanco	Fractura
	11	6	1	10	1	0
	22,00%	12,00%	2,00%	29,41%	2,94%	0,00%

Estos bajos porcentajes de ruptura obtenidos en 10 ciclos de autoclave ver Tabla 4.13, apuntan a que el estado de confinamiento juega un papel importante en la expansión. Esto es, al desmoldar las probetas de los ensayos de expansión acelerado mediante vapor, se encuentran bastantes partículas rotas o partículas con concentraciones de puntos blancos o naranjas (material polvoriento que al tocar se disgrega), en cambio al no tener partículas rotas en unas condiciones más agresivas (135°C, 2 bar de presión, 4horas en cada ciclo) nos lleva a la conclusión que al tener las partículas el movimiento libre en la autoclave no se rompe.

Tabla 4.13: Ratios de ruptura de partículas en autoclave, en 10 ciclos a 135°C y 2 bar de presión durante 4horas

	R%
KOS t0 11,2/25	1,11%
KOS t18 11,2/25	2%
KOS t0 4/11,2	2,2%
KOS t18 4/11,2	2%

KOS t0 0/4	1,19%
------------	-------

Los ratios de ruptura que obtuvo George Wang [40] para tres muestras diferentes de escorias BOF de tamaño nominal 16/20mm fueron 3%, 2% y 5%, introduciendo las partículas a 137°C, 3,57 Bar de presión durante sólo una hora. Mencionar que en este trabajo se han computado todas las rupturas en los 10 ciclos, siendo la duración de cada ciclo de 4 horas. Luego, las condiciones de esta tesis han sido más agresivas que las de Wang, aunque los ratios de ruptura obtenidos están del orden o por debajo del mínimo obtenido en el trabajo de Wang.

Wei Chien Wang plantea un tratamiento expansivo previo de escorias en autoclave para poder utilizar de forma segura en morteros [101]. El tratamiento se basa en meter las escorias en autoclave a $215,7 \pm 1,7$ °C y $20,8 \pm 0,7$ kg/cm² de presión durante una o tres horas, a posteriori se calcula la diferencia en peso debido a la ruptura o pulverización. En el trabajo citado, se analizan diferentes tipos de escoria, de altos hornos, de hornos convertidores básicos, de horno arco eléctrico, la escoria negra y blanca. Llegan a concluir lo siguiente en cuanto al tratamiento evasivo de expansión en escorias: Cuanto más pequeño el tamaño de partícula de la escoria, mayor pérdida de peso en el pretratamiento de autoclave y cuanto más tiempo de tratamiento mayor pérdida de peso. En su trabajo, una escoria blanca de horno arco eléctrico, presenta una pérdida de 53,7% en peso con tamaño de partícula nominal 150-300µm, el mismo material, pero tamaño de partícula comprendido entre 2,36-4,75mm después de 3 horas en autoclave tiene una pérdida por cracking de 2,8% en peso. Hay que mencionar, que la presión de autoclave es muy superior al utilizado en nuestro trabajo, 20,8kg/cm², o lo que es lo mismo 20,397bar, frente a 2bar en nuestros ensayos en autoclave, la temperatura también es superior, 215,7°C frente a los 135°C nuestros.

Una vez se tiene la fuerza total ejercida por una fracción determinada, y la ratio de ruptura de fracción, podemos calcular el volumen sólido del material que efectivamente es expansiva y ha generado la presión de hinchamiento o fuerza de expansión, luego podemos calcular la presión de hinchamiento por unidad de volumen realmente expansiva.

Cómo no se ha podido calcular la fuerza de expansión que generan las diferentes fracciones por separado, se va a realizar el ejercicio de considerar que la fuerza de expansión generada por cada fracción ha sido uniforme, esto es, cada fracción ha contribuido de forma proporcional a su contenido en el total de la fuerza registrada. La Tabla 4.14 recoge los valores de la fuerza que genera una unidad de volumen efectivamente o realmente expansiva. En la tabla, R% es la ratio de ruptura de las partículas en la autoclave, recogidos en la Tabla 4.13, Fex es la fuerza ejercida por cada fracción en el conjunto de la probeta ensayada, directamente proporcional a su volumen en el total, Vse es el volumen que ha reaccionado o ha ejercido la presión de expansión, obtenido mediante la ratio de ruptura, y considerando que 25% es hueco en la probeta compactada con granulometría continua, feus es la fuerza por unidad de volumen efectivamente expansiva.

Tabla 4.14: Fuerza de expansión ejercida por unidad de volumen sólido expansiva efectiva

	% en probeta	R%	Fex (N)	Vse (cm ³)	feus N/cm ³
KOS t0 11,2/22	28,65%	1,11%	2529,77	5,06	499,68

KOS t0 4/11,2	28,71%	2,20%	2535,17	10,04	252,62
KOS t0 0/4	42,64%	1,19%	3765,17	8,07	466,37
KOS t18 11,2/22	28,65%	2,00%	1248,09	9,11	136,96
KOS t18 4/11,2	28,71%	2,00%	1250,75	9,13	136,96

Por otro lado, para obtener el volumen sólido expansivo efectivo del material que ejerce la fuerza de expansión total, en vez de realizar el ensayo de autoclave para obtener el ratio de ruptura, se podría realizar el ensayo de machacabilidad, subiendo la carga máxima hasta la carga registrada en el ensayo de fuerza de expansión, y comparando las dos distribuciones de partícula, antes y después del ensayo de machacabilidad, junto con la densidad de partícula, se podía obtener el volumen expansivo efectivo, en condiciones de confinamiento. La diferencia entre ambas curvas daría lugar a la cantidad de material que ha sido fracturado bajo a una fuerza de compresión externa (expresado en porcentaje en peso), y con la densidad de partícula del material podríamos obtener el volumen de material fracturado. Este porcentaje en volumen, es el volumen de material que no ha podido resistir la fuerza externa y se ha roto. Aunque la naturaleza de la fuerza de expansión puede ser distinta a la ejercida por la prensa en el ensayo de machacabilidad, entendemos que si las partículas rompen a una fuerza externa, rompen con mayor facilidad cuando la presión es interna (expansión) de misma cuantía.

4.6.3 Hormigón con escoria de HAE

A continuación, se muestran los resultados de los ensayos realizados sobre los hormigones fabricados para ver el comportamiento del material KOS t0 0/25 en una matriz rígida.

Las propiedades de resistencia a compresión, ver Tabla 4.15 y Figura 4.47, son el promedio de 3 probetas ensayadas a cada tiempo para cada tipo de hormigón. Las resistencias a compresión iniciales ya son altas en los dos tipos de hormigón (70 y 50 MPa, HA y HB respectivamente), como era de esperar a menor relación agua cemento, hormigón HA con relación agua cemento A/C=0,4, se obtiene mayor resistencia, y a tres años y medio de fabricación la diferencia entre ambos tipos de hormigón incrementa (95 y 70 MPa, HA y HB respectivamente). La cantidad de cemento en la dosificación es muy alta (497 y 362 kg/m³ respectivamente, ver Tabla 4.2), la finalidad de este hecho era obtener una matriz muy resistente a la posible fuerza de expansión generada por los áridos.

Tabla 4.15: Resistencia a compresión (MPa) de hormigón con KOS t0 y A/C=0,40 y 0,55 según norma UNE-EN 12390-3 [96]

	28 días		1285 días	
	MPa	Des. Est.	MPa	Des. Est.
HA (A/C=0,40)	71,25	3,87	95,14	3,02
HB (A/C=0,55)	51,21	6,14	69,64	4,29

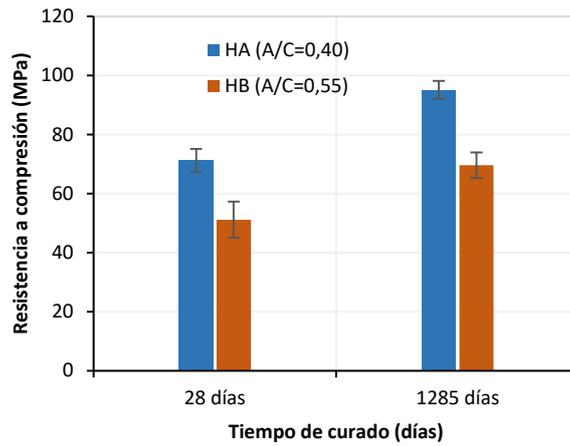


Figura 4.47: Resistencia a compresión (MPa) de hormigón con KOS t0 y A/C=0,40 y 0,55 según norma UNE-EN 12390-3 [96]

La Tabla 4.16 y Figura 4.48 recogen los resultados del módulo elástico. Apenas hay diferencia en esta propiedad entre los dos tipos de hormigón, tanto el módulo inicial como el final del hormigón con mayor relación de agua cemento es ligeramente más alto. Cabe señalar, que la dosificación del hormigón con menor relación A/C, tiene un 2,2% más de árido KOS t0, y un 37.3% más de cemento. Estos dos parámetros pueden haber inducido un mayor contenido de microfisuras en HA, que no se vean reflejadas en la resistencia a compresión, pero sí en el módulo elástico.

Tabla 4.16: Módulo elástico de Hormigón con KOS t0 y A/C=0,40 y 0,55 según norma UNE-EN 12390-13 [97]

	28 días		1285 días	
	MPa	Des. Est.	MPa	Des. Est.
HA (A/C=0,40)	43118,50	334,46	50987,00	357,80
HB (A/C=0,55)	43505,00	593,97	51671,00	6431,84

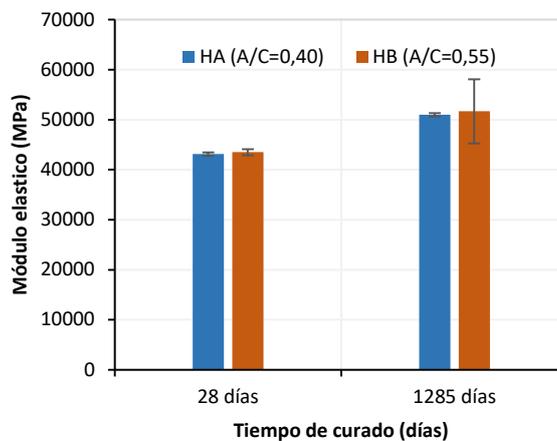


Figura 4.48: Módulo elástico de Hormigón con KOS t0 y A/C=0,40 y 0,55 según norma UNE-EN 12390-13 [97]

Para hacer el seguimiento de la deformación longitudinal, de cada uno de los dos tipos de hormigón, variando la relación A/C de 0,40 en HA, a 0,55 en HB, se han registrado las variaciones longitudinales en 6 probetas prismáticas desde su fabricación, recordar que las probetas se han mantenido en condiciones climáticas controladas, 20°C y 95%HR. La Figura 4.49 muestra el promedio de las deformaciones registradas en cada tipo de hormigón. El eje horizontal son los días desde la fabricación de hormigón. El primer día de lectura (24 horas después de fabricación) se toma el cero, y las sucesivas variaciones son respecto la primera lectura. En general las probetas fabricadas de tipo HA, han registrado retracción en los primeros días de lectura, y en las siguientes lecturas se recupera la longitud, a 1285 días en cámara húmeda el promedio de la deformación longitudinal ha sido 0,046%.

Ocurre lo mismo para el hormigón fabricado con mayor proporción de agua respecto al cemento, A/C=0,55. Hay probetas que presentan retracción inicial, pero en las consecutivas lecturas parece que todas las probetas aumentan longitudinalmente, aun así, la variación es muy baja en condiciones de cámara húmeda, la deformación longitudinal en promedio de las seis probetas prismáticas ha sido 0,041%.

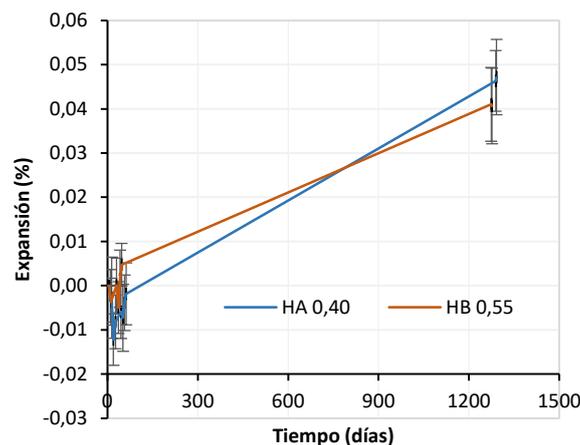


Figura 4.49: Promedio de las deformación longitudinal registrada en las probetas de hormigón con KOS t0 0/25, HA con A/C=0,40; HB con A/C=0,55

Para comprobar si en las probetas prismáticas queda expansión remanente después del periodo (1285 días) transcurrido bajo condiciones de temperatura (20°C) y humedad relativa (95%HR) constante en cámara climática, se ha optado por acelerar el proceso expansivo sumergiendo las probetas en la autoclave. Se colocan 4 probetas prismáticas de hormigón en autoclave: a 135°C y 2,5 bares de presión durante cuatro horas en cada ciclo. Después de cada ciclo, se mide la longitud de la probeta. Se ha repetido el procedimiento durante 7 ciclos consecutivos. En este ensayo se han seleccionado aquellas probetas que visualmente presentan menos alteraciones superficiales.

Cómo se puede observar en la Figura 4.50, efectivamente queda expansión remanente después de casi tres años y medio desde su fabricación guardadas en condiciones de cámara húmeda. Todas las probetas han expandido, las correspondientes al hormigón de menor

relación agua cemento, HA, en el primer ciclo han expandido prácticamente la totalidad de la deformación registrada en los siete ciclos, que en promedio de ambas probetas ha sido de 0,015%, un 37,7% respecto a la deformación registrada en condiciones de cámara húmeda. Se puede decir lo mismo para una de las probetas del hormigón con mayor relación agua cemento, HB1, pero la otra probeta expande a lo largo de todo el procedimiento debido a una grieta transversal ocasionada en los ciclos de autoclave.

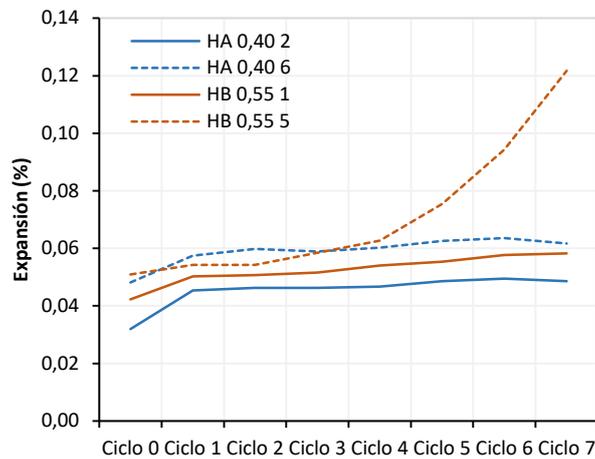


Figura 4.50: Expansión de probetas de hormigón con KOS t_0 , $A/C=0,40$ y $0,55$ durante 7 ciclos de autoclave ($135^{\circ}C$, $2,5bar$ durante $4h$ cada ciclo)

A simple vista, los hormigones con menor relación agua cemento, HA, presentan mayor cantidad de defectos en la superficie. En cambio, los hormigones realizados con mayor relación agua/cemento, apenas presentan desconchamientos o alteraciones, pero sí se observa una superficie con mayor porosidad.

De la inspección visual realizada sobre las probetas antes de ser introducidas en el primer ciclo de la autoclave se obtienen que la probeta HA2 presenta un punto local de alteración superficial en una cara, en las demás probetas no se aprecian variaciones.

A lo largo de los 7 ciclos en la autoclave, las probetas se han deteriorado mucho. En las probetas HA, hay alteraciones superficiales locales, desprendimiento de una esquina y fisuras. Los levantamientos en este hormigón con menor relación agua/cemento, ver Figura 4.51, son más superficiales que en los hormigones HB.

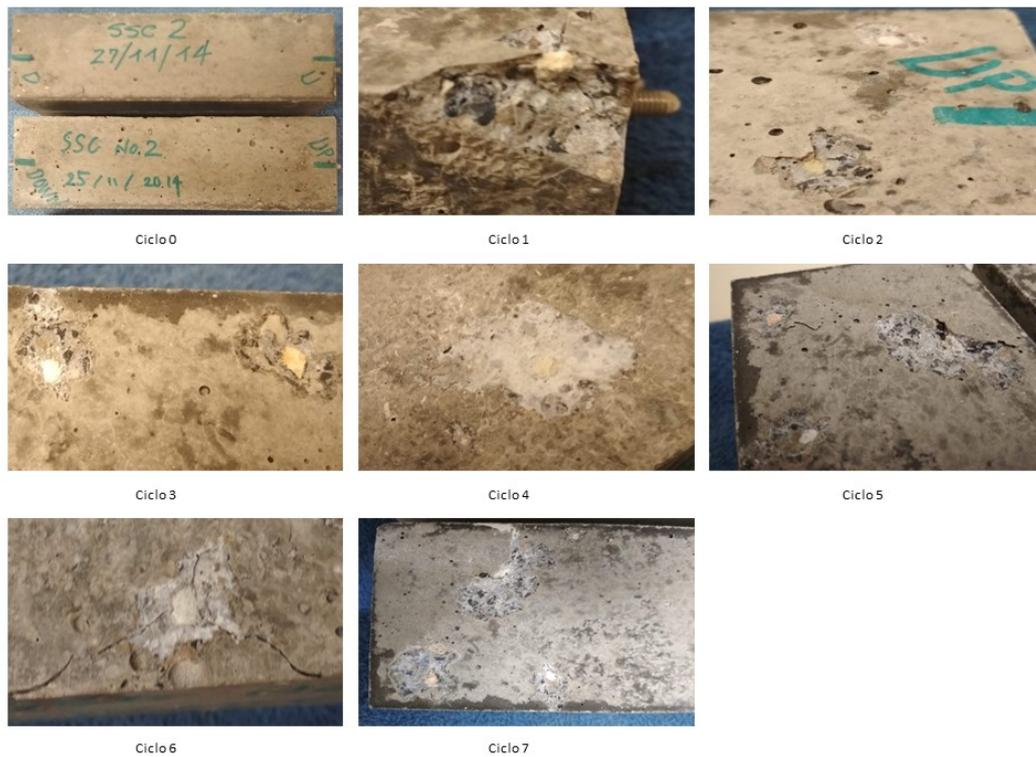


Figura 4.51: Evolución de las probetas de hormigón HA, con $KOS \text{ to } A/C=0,40$, durante 7 ciclos en autoclave (135°C , 2,5 bar durante 4h cada ciclo)

Las probetas HB al final del procedimiento están muy deterioradas, ver Figura 4.52. Una de las probetas, HB1, presenta en la cara inferior de medición dos núcleos locales de expansión, que han generado fisuras que han ido propagando a las caras longitudinales, con desprendimiento de éstas partes al final. La probeta HB5, la que más ha expandido en el transcurso de los ciclos, presenta una grieta transversal al eje, provocando fisuras en las caras adyacentes, cuyo origen es un núcleo expansivo. En general se puede decir que a lo largo de estos ciclos, el hormigón con menor relación agua cemento, aunque presenta muchas alteraciones, está son más superficiales y han mantenido la forma y dimensiones, en cambio el hormigón HB está completamente deteriorado.



Figura 4.52: Evolución de las probetas de hormigón HB, con KOS t0 A/C=0,55, durante 7 ciclos en autoclave (135°C, 2,5bar durante 4h cada ciclo)

4.7 Conclusiones

Llevada a cabo la campaña experimental del estudio de la expansión de la escoria negra de acería se puede concluir lo siguiente:

- En relación a los ensayos de expansión volumétrica

Se ha medido la deformación volumétrica de KOS bajo dos ensayos normalizados diferentes: acelerando el proceso de expansión mediante vapor de agua, método normalizado recogido en la norma UNE-EN 1744-1 [17], y sumergiendo en agua a 70°C según el método de ASTM D4792 [69]. Se ha comprobado que la diferencia entre los resultados obtenidos con cada método para la misma muestra es muy alta.

La expansión volumétrica obtenida en ensayos mediante vapor, UNE-EN 1744-1 (1), para la muestra KOS t0 0/25mm en promedio de dos muestras ensayadas se obtiene una expansión de 5,02% en volumen. En cuanto la inestabilidad volumétrica de las subfracciones, indicar que la fracción 0/4mm de KOS t0 ha dado una expansión final de 9,80%V, 3,76%V la fracción 4/11,2mm, y 2,15%V la fracción más gruesa. En cuanto al material envejecido, KOS t18, la fracción todo uno, KOS t18 0/25mm, ha presentado una expansión de 4,08% en volumen, KOS t18 0/4mm de 5,54%V, KOS t18 4/11,2mm 2,77%V y la fracción gruesa KOS t18 11,2/25mm ha expandido un 1,27%V, la menor expansión registrada. Luego, la fracción que presenta mayor potencial de inestabilidad volumétrica es

la fina, 0/4mm. En cuanto al efecto de la maduración o envejecido en bidones herméticos de la escoria en el potencial de expansión, indicar que la expansión registrada en el ensayo acelerado a vapor en todas las fracciones ha disminuido, hasta un 43% menos en la fracción fina, 41% en la fracción 11,2/25, 26% en la fracción 4/11,2 y en la fracción 0/25 casi un 20%.

En el ensayo de expansión ASTM D4792 [69], una de las réplicas de la muestra KOS t0 0/25mm ha sufrido retracción (-0,2%V), y la otra apenas ha expandido 0,01%V. La fracción fina del material sin envejecer, KOS t0 0/4mm, ha expandido 0,1% en volumen. Las muestras de KOS t18 han mostrado una expansión ligeramente superior, KOS t18 0/25mm con un resultado final de 0,23% en volumen, y la fracción fina, KOS t18 0/4mm expande casi un 0,6% en volumen. Según estos resultados de expansión de ASTM, el material KOS según envejece se vuelve más inestable volumétricamente, comportamiento inverso al observado con la expansión acelerada mediante vapor. En los ensayos de expansión sumergiendo las probetas en agua, se ha observado que hay fenómenos de lixiviación y lavado del material, puede ser que las fases potencialmente expansivas sean arrastradas por el agua dando lugar a bajos valores de inestabilidad volumétrica.

En cuanto a la deformación volumétrica en condiciones de confinamiento en cámara húmeda, a 20°C de temperatura y 95% de humedad relativa, se puede decir que no hay expansión. Las probetas de KOS t0 han mostrado retracción, más de la mitad de la retracción total se ha registrado en los primeros días después de ser fabricadas, aun así, la deformación total ha sido de -0,30% a 1333 días de ser fabricadas. En cuanto a KOS t18, la deformación total es de 0,021%V a 805 días de fabricación.

Para conocer la inestabilidad volumétrica de KOS en condiciones más cercanas a las de aplicación como material de relleno, se han llenado dos cilindros de hormigón en masa de 1m de diámetro, una con la cantidad de agua óptima de compactación, y el otro cilindro con exceso de agua. Una vez cargados de KOS los dos cilindros, se colocaba una solera de hormigón en masa de 25cm de espesor como sobrecarga. En ambos cilindros se ha realizado una ranura de 1cm de profundidad longitudinalmente en la pared del cilindro, para inducir la deformación. A una edad de 419 días después de ser llenados y cerrados por la parte superior con la tapa de hormigón, los cilindros se han fracturado a lo largo de toda la muesca longitudinal. Las deformaciones más acusadas de estos cilindros se han registrado en verano, alcanzando una deformación total cercana a 0,3% en volumen a 900 días de ser fabricadas. El cilindro vacío no ha mostrado fracturas durante todo el periodo de seguimiento.

- En relación a la fuerza de expansión

En las diferentes experiencias realizadas para la calibración del equipo de medición de la fuerza de expansión, se ha observado que calentar todo el sistema sumergiendo la probeta en agua caliente (70°C) para acelerar el proceso de expansión, conlleva fenómenos de lavado y lixiviación del material limitando el potencial expansivo, por lo que se ha optado por colocar una camisa térmica envolvente de la probeta, y añadir la cantidad de agua necesaria para favorecer las reacciones de las fases expansivas por un sistema de goteo.

Con el equipo de fuerza de expansión se ha obtenido la presión de hinchamiento, o fuerza de expansión, que ejerce la escoria de HAE compactado en un molde confinado. En los ensayos realizados sobre el material KOS, se ha visto que las curvas de fuerza de expansión

tienen un patrón de curva similar en todas las muestras ensayadas: antes de comenzar el ensayo, a la muestra se le añade una precarga, alrededor de 135kg, para que el material este en contacto permanente con el pistón o tapa de cierre del molde, que es donde se apoya la célula de carga y a la vez tiene el desplazamiento vertical impedido, de esta forma se consigue que la célula de carga esté activa y presente valores de compresión positivos.

Cuando el sistema se calienta, los componentes metálicos del equipo se dilatan, y la precarga inicial llega a un valor mínimo. En este punto, hay un ligero descenso de la tapa superior por lo que se observa en las curvas de desplazamiento, quizás este descenso se deba a que el molde se dilate radialmente y la tapa sufre este descenso, de todos modos, esta pérdida de altura inicial de la probeta no es significativa ya que en cuanto el material comienza a ejercer fuerza interna el desplazamiento es positivo, esto es, hay un pequeño desplazamiento del LVDT hacia arriba. Después de la pérdida inicial de carga, a unos 5 días de ensayo, la fuerza de expansión comienza a subir, esto es, el material comienza a ejercer una presión interna de expansión. Durante este periodo de incremento de fuerza, la tapa superior también sufre un ascenso, que no se ha podido evitar en las diferentes experiencias. De todos modos, el desplazamiento más alto ha sido de 196 μ m en la segunda réplica de la muestra KOS t0 0/25mm, y equivale a una deformación en volumen de 0,16%. Una vez que la fuerza de expansión no varía demasiado de un día a otro, esto es, se ha alcanzado la asíntota, se apaga el sistema de calentamiento. En este punto, la fuerza de expansión presenta un pico de incremento de fuerza considerable, que puede ser que se deba en parte a la recuperación de la precarga inicial que se disipa en el calentamiento. Por otro lado, el desplazamiento vertical del pistón e cierre del molde queda remanente, esto es, no vuelve al valor inicial al enfriarse el sistema, luego, este desplazamiento vertical remanente comprime la célula de carga, haciendo que subir la fuerza de expansión final.

De las muestras ensayadas a fuerza de expansión, se tiene que en promedio las dos réplicas de KOS t0 0/25mm presentan un potencial de fuerza de expansión de 4N/cm³, en KOS t18 0/25mm, esta fuerza por unidad de volumen disminuye a 2N/cm³. Luego, el envejecido de 18 meses en bidones sí que ha tenido efecto reductor de la presión de hinchamiento.

Con el ensayo de autoclave, se ha obtenido el ratio de ruptura de las partículas individuales de las tres fracciones para KOS t0, y para KOS t18 las fracciones 4/11,2 y 11,2/25. Con estos valores de ratio ruptura, suponiendo que sólo las partículas que rompen en autoclave ejercen fuerza de expansión, se ha obtenido la fuerza de expansión generada por unidad de volumen sólido de escoria que ha expandido efectivamente en cada fracción a diferente edad de maduración, obteniendo valores cercanos a 500N/cm³ para KOS t0 11,2/25 y KOS t0 0/4, mientras la muestras KOS t0 4/11,2 ejerce una fuerza de hinchamiento real de 250N/cm³. Este valor disminuye para las muestras de KOS t18, obteniéndose una fuerza de expansión por unidad de volumen sólido expansivo de 136N/cm³, en las dos fracciones gruesas.

- En relación a los hormigones utilizando escoria HAE como árido

La resistencia a compresión de los hormigones fabricados con KOS t0, con dos relaciones agua cemento (A/C), 0,4 y 0,55, denominadas HA y HB respectivamente, han sido altas, con valores iniciales de 70 y 50 MPa, HA y HB respectivamente, y finales (a tres años y medio desde fabricación) 95 y 70 MPa respectivamente. El módulo elástico inicial de ambos es parecido (43118 y 43505 MPa HA y Hb respectivamente).

En cuanto a la deformación longitudinal de estos hormigones hay una retracción inicial en ambos tipos de hormigón (HA y HB), que a tres años y medio de fabricación mantenidas en cámara húmeda (20°C y 95% humedad relativa) se traduce en una deformación longitudinal positiva de 0,045%, en promedio de ambos tipos de hormigón. Esta deformación, ha incrementado hasta 0,015% más en los ciclos de autoclave (135°C, 2,5bar y 4h cada ciclo), que equivale a 37,5% de incremento respecto la deformación obtenida en las condiciones de cámara húmeda.

Respecto a la integridad de los hormigones comentar que las probetas de HA mantenidas en cámara húmeda durante tres años y medio presentaban mayor cantidad de puntos de desconchamiento superficiales que los de hormigón HB, con mayor relación A/C= 0,55. Pero las probetas de tipo HA aguantan mejor las condiciones adversas de la autoclave, esto es, los daños observados en este tipo de hormigón son superficiales, en cambio las probetas de hormigón HB presentan daños importantes después de los ciclos en el autoclave.

Capítulo 5

Lixiviación

5.1 Introducción

La escoria de horno arco eléctrico, EHAE, es un residuo de la producción del acero y cómo tal están clasificadas como residuo no especial en el Catálogo Europeo de Residuos, CER, con los códigos 10 02 01 *Residuos de tratamiento de escorias* y 10 02 02 *Escorias no tratadas*. Pertenecen al capítulo 10 *Residuos de procesos térmicos* bajo el cual se clasifican dentro del subcapítulo de 10 02 *Residuos de la industria del hierro y del acero*.

Los residuos generados como consecuencia del proceso productivo del acero según el Libro blanco de IHOBE [45] son los siguientes:

Gases: Generados como consecuencia de los procesos de fusión y afino (NO_x , SO_2 , CO_2 , etc.). Los gases son depurados, normalmente, en instalaciones de filtración por vía seca que retienen las partículas arrastradas con los gases. Los gases una vez depurados son emitidos a la atmósfera, mientras que las partículas retenidas en los sistemas de filtración por vía seca, conocidas como polvos de acería, son almacenadas para su posterior gestión.

Sólidos: Entre los que se pueden distinguir las escorias (escorias negras procedentes del proceso de fusión y escorias blancas procedentes del proceso de afino), los refractarios procedentes de la rotura del refractario o de la reconstrucción y reparaciones del horno y los electrodos como consecuencia de la degradación o rotura de los mismos.

La generación de residuos por tonelada de acero fabricado se muestra en la Tabla 1.

Tabla 5.1: Residuos de la producción de 1t de acero. Fuente: [45].

Residuo	Cantidad (kg)
Escoria Negra	110-150
Escoria Blanca	20-30
Polvo de Acería	18-28
Refractarios	4-10
Electrodos	1,3-2

Aguas residuales: Aguas utilizadas tanto en el proceso de producción del acero (para refrigerar los paneles y bóveda del horno de arco eléctrico y los gases de escape del 4º agujero del horno) como en el posterior enfriamiento de la escoria.

Polvo: Además de los residuos mencionados, cabe destacar el polvo generado durante el enfriamiento de la escoria blanca debido al efecto de pulverización por el alto contenido de silicato bicálcico, C_2S . La formación de polvo comienza inmediatamente después de salir del

horno cuchara y es un proceso continuo. El proceso de formación de polvo, se puede decir que es la etapa de solidificación de la escoria y su duración depende del tratamiento realizado sobre la escoria. En caso enfriamiento en cubetas durante las primeras 24 horas y posterior vertido sobre suelo se puede decir que este proceso se alarga 24 horas, que es cuando la temperatura media de escoria está rondando los 40°C [102].

Vapor: La cal libre presente en la escoria expuesto a la intemperie o en contacto con agua se hidrata según una reacción exotérmica que conduce a un aumento de temperatura a 75°C. De esta forma se genera vapor que contiene partículas de polvo y se dispersa por la atmosfera [102].

Una vez valorizada la escoria, esto es, el uso del árido siderúrgico el mayor impacto ambiental que puede generar es debido a la lixiviación de los metales pesados, además de incrementar el pH del entorno debido a su alta basicidad [46]. Así han demostrado estudios posteriores realizados por Gómez-Nubla y otros [22, 23] sobre experiencias de aplicaciones de árido siderúrgico como relleno en pistas forestales en el País Vasco.

En este capítulo de la tesis, se estudia el potencial de emisiones de sustancias nocivas del material KOS, escoria procedente de la producción de acero de baja aleación en horno de arco eléctrico (EHAE). Para ello se realizan ensayos de lixiviación de laboratorio sobre el material KOS, tanto de caracterización, ensayo de dependencia pH, percolación de flujo ascendente, como de conformidad. Para ver la influencia que tiene el envejecido del material en la lixiviación, estos ensayos se repiten a diferentes estados de maduración o envejecido del material, KOS t0 (KOS en estado fresco o tiempo de maduración cero) y KOS t18 (material KOS con su humedad inicial envejecido durante 18 meses en bidones herméticos), y el material carbonatado de forma acelerada en cámara climática CKOS t18. Por otro lado, se recogen lixiviados de una muestra colocada a la intemperie en Barcelona durante el año 2016, a modo de comparación con los resultados obtenidos en ensayos de laboratorio.

5.2 Objetivos

La escoria de horno arco eléctrico (EHAE) una vez valorizada puede ser utilizada en ingeniería civil reemplazando árido natural. Uno de los requisitos para que la escoria de acería pueda ser valorizada es que sus emisiones de contaminantes por lixiviación estén por debajo de los límites impuestos por la legislación. Por otro lado, el material padece un cambio de sus características intrínsecas con la maduración o envejecido, y este hecho puede modificar la liberación de contaminantes. Por tal motivo, el objetivo principal de este capítulo es estudiar los fenómenos de lixiviación de la escoria de acería de HAE (EHAE), considerando el efecto que tiene la maduración natural (apilada a la intemperie) y la carbonatación del material en este proceso, contribuyendo así al conocimiento para el adecuado uso del material en la obra civil.

Para alcanzar el objetivo principal, los objetivos específicos planteados son los siguientes:

- Determinar el contenido total de contaminantes en las escorias de HAE

- Realizar los ensayos de lixiviación de conformidad según la norma UNE EN 12457-2 [28] con el fin de verificar que la escoria de HAE cumple con los requisitos ambientales para ser valorizable.
- Caracterizar el comportamiento de lixiviación de las escorias de HAE con la realización de los siguientes ensayos:
 - Ensayo de dependencia pH según la norma Method 1313 [30]
 - Ensayo de percolación según la norma BS EN 14405:2017 [29]
- Estudiar el efecto que tiene la carbonatación del material en los aspectos de lixiviación.
 - Ensayo de lixiviación según las normas UNE EN 12457-2 [28], BS EN 14405:2017 [29] y Method 1313 [30] después de la Carbonatación de la escoria en cámara climática.
 - Ensayo de lixiviación según la norma BS EN 14405:2017 [29]: Como proceso de carbonatación de la escoria en las columnas de percolación utilizando como lixivante agua destilada carbonatada.
 - Obtener lixiviados de escoria de HAE en condiciones de intemperie, Barcelona/España durante 2016
- Conocer la capacidad de neutralización de entornos ácido/básico (A/BNC) de la escoria HAE.

5.3 Estado del conocimiento

En las últimas décadas la protección ambiental se ha convertido en uno de los aspectos claves a tener en cuenta para la industria siderúrgica europea. Todos los años se producen alrededor de 80 millones de toneladas de residuos, de los cuales 80% son escorias, polvo y lodos, que pueden ser valorizados como materia prima o productos nuevos. La siderurgia Europea está comprometida con el ahorro de recursos naturales y la prevención de residuos a través de un enfoque sostenible sobre los subproductos y residuos producidos, minimizando la cantidad de residuos e incrementando el reciclaje interno, que a su vez conllevan a un menor impacto ambiental y mayor ingreso económico [102].

Las mejoras del sector en aspectos ambientales no sólo están ligadas a la legislación restrictiva actual, sino cabe destacar que hay una conciencia generalizada de que alta productividad y ganancia no está en contradicción con la protección ambiental, que como consecuencia tienen mayor aceptación y una percepción más positiva por parte de la comunidad hacia la industria [102].

Está comúnmente aceptado el hecho de que desde el punto de vista medioambiental y por lo que se refiere a los productos de la construcción, la mayor amenaza está constituida por la potencial emisión de contaminantes desde los materiales hacia los suelos, aguas superficiales y aguas subterráneas, tal como se menciona en la página web www.leaching.net [103]. A continuación, el estudio se adentra en lo referente a este punto, esto es a describir la lixiviación, los factores que afectan en la misma, y herramientas de medición.

Lixiviación es el proceso por el cual contaminantes inorgánicos-orgánicos o radio nucleídos son liberados (total o parcialmente) desde la fase sólida a la fase acuosa debido a diferentes

mecanismos de liberación. El proceso en sí es universal, cualquier material expuesto al contacto con el agua desprende los componentes de su superficie o su interior, dependiendo de la porosidad del material considerado [103].

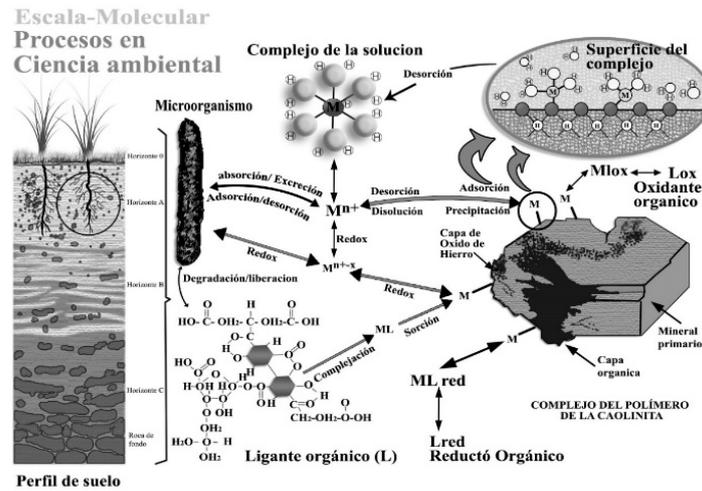


Figura 5.1: Proceso de lixiviación; Fuente: *Surface and Aqueous Geochemistry Group, Stanford, USA.*

Los materiales de construcción pueden contener componentes tóxicos solubles, y al ser aplicados en el exterior, el agua de lluvia, el agua superficial o las aguas subterráneas pueden provocar lixiviados con concentraciones de componentes tóxicos elevados, ocasionando una potencial amenaza al medio ambiente [104].

5.3.1 Escenarios de lixiviación

En función del modo que entra en contacto el agua con el material, en la aplicación prevista, se diferencian tres posibles escenarios de lixiviación, que son las superficies impermeables, los escenarios monolíticos y granulares.

Se consideran superficies impermeables aquellas que, debido a la impermeabilidad del material, el agua no tiene acceso al interior de la matriz del material, sino únicamente se puede mover por la superficie.

El “The building materials decree” de los Países Bajos define como material monolítico o consolidado, aquel cuya menor unidad volumétrica tiene como mínimo 50 cm³ y tiene una forma fija y durable en condiciones normales [105]. Se considera consolidado estable aquel en que la pérdida de finos en el ensayo de difusión (NEN 7345) no es superior a 30 g/m², en caso de hormigones a 28 días se tolera hasta una pérdida de 1500 g/m², y a los 91 días 500g/m² [105]. Consolidado no durable sería aquel que pierde el estado monolítico por acción del medio. El material presenta baja permeabilidad, pero el agua accede a la matriz.

Se considera un material no consolidado o granular aquel que está formado por granos sueltos, la mayoría de partículas de tamaño inferior a 40 mm, sin forma fija permanente o duradera. La superficie considerada es muy grande en relación al volumen. La permeabilidad del producto de construcción permite la libre circulación del agua a través del lecho de

partículas. En algunos casos, un material granular puede estar compactado o cubierto con otro material adicional de baja permeabilidad, de tal forma que el comportamiento del material granular se asemeja más al de un monolítico. Esto último es de aplicación en aquellos materiales granulares de granulometría fina y naturaleza arcillosa y aquellos que exhiben propiedades autocementantes. Aunque se trata de productos de construcción granulares, su limitada conductividad hidráulica impide su evaluación mediante el ensayo en columna de percolación.

5.3.2 Mecanismos de transporte

La lixiviación implica la liberación y transporte de los componentes solubles de un material, por lo tanto, los mecanismos de lixiviación están íntimamente ligados a los mecanismos de transporte que presente el material. Los mecanismos de transporte del líquido en el interior de un material monolítico están relacionados con la naturaleza y distribución de poros. Se conocen tres grandes mecanismos de transporte: difusión, percolación y penetración causada (por ejemplo, por presión hidráulica). De esta forma, los mecanismos de lixiviación que se dan en un material dependen del escenario específico de la aplicación prevista.

5.3.2.1 Lavado

Las partículas de la superficie del material en contacto con un líquido en circulación son disueltas y arrastradas o transportadas por el mismo líquido. No hay límite para la saturación de dicha disolución por renovación constante del líquido. El lavado es rápido. Si la superficie carece de poros, el caso del vidrio, el lavado es el único mecanismo de lixiviación a considerar [105]. El lavado es el principal mecanismo de lixiviación de los materiales con superficie impermeable.

5.3.2.2 Difusión

Tiene lugar en caso que el líquido o vapor penetra en el interior del material mediante su red porosa, abierta al exterior, y hay difusión de componentes del interior del material. En este tipo de fenómeno de transporte, el sentido de circulación del líquido tiene lugar por gradiente de concentraciones, de mayor a menor concentración, con tendencia al equilibrio. La fuerza motriz será la diferencia de concentraciones entre el líquido de los poros y la que fluye libremente. De esta forma pueden presentarse altas concentraciones en los lixiviados y reducirse fuertemente la velocidad de difusión una vez alcanzado el equilibrio.

En los materiales granulares, al ser la longitud de los poros corta, el mecanismo de difusión carece de importancia. En cambio, en materiales monolíticos con longitud de poros considerable y expuesto a la infiltración del líquido es el mecanismo a tener en cuenta. Finalmente, se debe tener en cuenta que es un proceso lento [105].

5.3.2.3 Percolación

Después de infiltrarse el agua en el material, ésta se mueve a través o rodeando las partículas del material por diferencia de presiones, arrastrando o disolviendo sustancias a su paso. Este movimiento puede ocurrir a nivel interno de la matriz, y está íntimamente ligado al grado de porosidad del material y longitud de los mismos. Los materiales granulares suelen presentar éste mecanismo de lixiviación.

5.3.2.4 Advección

Este proceso se debe al movimiento del fluido. Luego un elemento químico presente en el agua será pasivamente llevado por este movimiento advectivo de masas. El soluto es arrastrado en la dirección del flujo.

5.3.2.5 Dispersión

Es el transporte del contaminante por el movimiento del fluido en un medio poroso. La dispersión ocurre en el sentido longitudinal (sentido del flujo) y transversal.

5.3.3 Mecanismos de liberación

5.3.3.1 Adsorción/desorción

Adsorción es la adherencia de una sustancia a la superficie de un sólido. La adsorción puede ser debido a una adherencia muy débil (fuerzas de Van der Waals), débil (cargas eléctricas, por ejemplo, en las arcillas) y fuerte (enlaces químicos).

5.3.3.2 Disolución-Erosión

Si el material considerado consta mayoritariamente de compuestos solubles, la matriz del material no frenará la entrada, ni la salida del líquido lixivante, y el proceso será muy rápido y continuará hasta el total desmoronamiento del material. La erosión superficial favorecerá la constante renovación de la superficie de ataque [105].

5.3.4 Factores que afectan a la lixiviación

Se puede decir que el comportamiento frente a la lixiviación de todos los tipos de materiales, está relacionado con factores críticos que afectan a la lixiviación. Estos factores están relacionados con parámetros intrínsecos al material, bien físicos como químicos, y a parámetros ligados al ambiente que lo rodea. Así, para poder predecir el comportamiento de lixiviación de un material en un escenario concreto, se deben conocer los procesos y factores influyentes en la lixiviación.

A groso modo se pueden englobar en dos grandes categorías los procesos causantes de la liberación de constituyentes del sólido hacia la fase acuosa; por un lado procesos químicos de liberación (disolución de minerales, adsorción/desorción, disponibilidad) y por otro los procesos físicos de transporte (advección, lavado de superficie, percolación y difusión) [106]. En la práctica la combinación de algún proceso químico y/o físico es el motivo de la lixiviación en un material. A continuación, se describen éstos procesos y los factores que afectan a cada tipo de proceso general:

5.3.4.1 Factores químicos

- Mecanismos básicos químicos: Tres diferentes mecanismos químicos pueden dominar la liberación de contaminantes: disolución de un mineral (solubilidad), por procesos de adsorción/desorción o por la disponibilidad (contenido total) del constituyente en el producto.

- pH: El valor de pH, tanto del material como de su entorno, es un factor crucial a tener en cuenta en el comportamiento de lixiviación. El valor de pH del fluido del entorno del material determina la máxima concentración en agua de cada constituyente a ese concreto valor de pH, y cada material tiene su propia curva de liberación en función del valor de pH del entorno. Las diferentes curvas de liberación son muy similares y sistemáticas para diferentes grupos de elementos, sólo el valor absoluto varía entre diferentes materiales [106]. Esto implica que el mecanismo de disolución de minerales es igual en todos los materiales, aunque por la relativa importancia de otros factores intrínsecos al material la solubilidad de elementos puede variar entre materiales. La gran importancia de pH en la liberación se debe a que la disolución de la mayoría de minerales y la adsorción son procesos pH dependientes. La siguiente Figura 5.2 muestra las curvas de liberación de diferentes grupos de constituyentes en función de pH. Se ha diferenciado cationes, aniones y sales por sus diferencias químicas, que muestran distinto patrón de comportamiento frente a lixiviación.

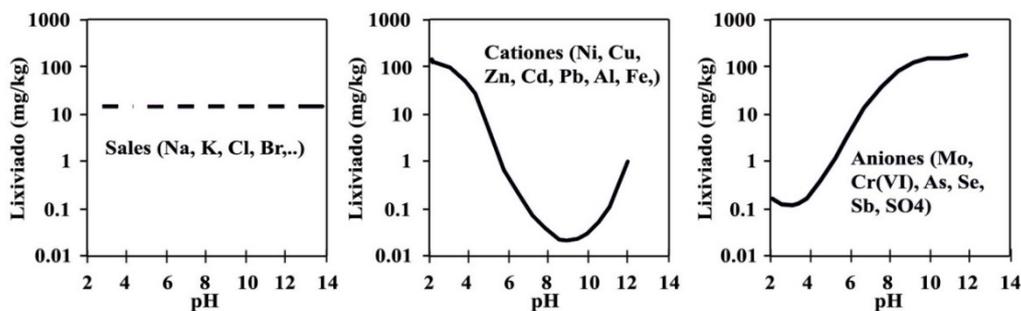


Figura 5.2: Liberación de diferentes grupos de constituyentes en función de pH. Fuente [106].

- Forma química del constituyente en el producto: la especiación química en la que se encuentra el constituyente determina su comportamiento de lixiviación, así los contaminantes pueden estar oxidados o reducidos (p.ej. el cromo puede estar presente en forma de CrO_4^{2-} o Cr^{+3}).
- Los metales pesados tienden a unirse con sustancias húmicas naturales presentes en aguas naturales, suelos y materiales naturales de construcción (madera) formando complejos. Las formas complejas de metales pesados son altamente solubles y esto hace que sean liberados mucho más rápido que aquellos en forma no-compleja.

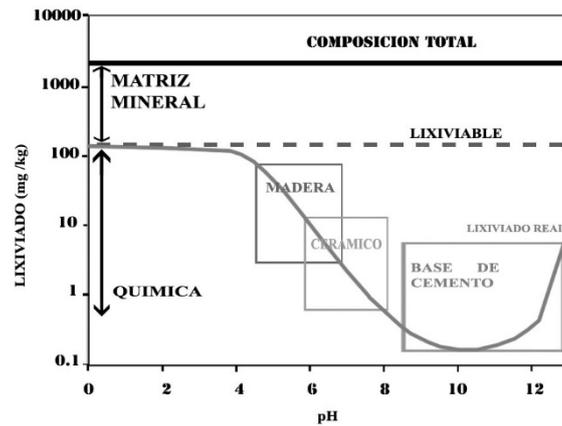


Figura 5.3: Valores pH de algunos materiales de construcción. Diferencia entre los valores de composición total, potencialmente lixiviable y realmente lixiviado. Fuente [106].

- Composición total del producto: En la mayoría de elementos, la cantidad de cada elemento en la composición total del producto, mg de un elemento por cada kg de producto, tiene una influencia limitada. Las sales solubles constituyen la excepción a esta afirmación, puesto que la cantidad máxima lixiviada de las mismas a lo largo del tiempo suele ser muy similar a la cantidad total presente en el producto. La causa de liberación de los otros elementos suele estar principalmente motivado por mecanismos geoquímicos y factores físicos y rara vez las concentraciones en los lixiviados alcanzan el contenido total presente en el producto. La Figura 5.3 muestra los tres niveles a tener en cuenta cuando se estudia la lixiviación de una especie. Por una parte, está la concentración total de la especie en el material. Por otra parte, la fracción móvil. La diferencia entre la concentración total y la fracción móvil debe atribuirse a la fracción de la especie en cuestión que se encuentra inmovilizada por la matriz mineralógica del material. Finalmente, hay que considerar cuál será la fracción realmente lixiviada en un escenario determinado, esto es, bajo unas condiciones específicas.
- Redox: El estado de oxidación/reducción del material o su ambiente influencia la forma química de un contaminante. Para metales pesados, la oxidación de un material inicialmente reducido favorece la cantidad del lixiviado, mientras que un estado de reducción tendrá un efecto contrario.
- Capacidad de regularizadora de ácido/base. Resistencia a cambio de pH. Esta propiedad en un material determina la capacidad de neutralizar un ácido o una base externa. Esto es, qué resistencia impone el material a la variación del pH.
- Materia orgánica y DOC: La materia orgánica, sólida o disuelta, o las sustancias húmicas (llamadas también “DOC: dissolved organic carbon”) está formada por moléculas complejas que tienen una elevada afinidad a enlazar los metales pesados. Así la presencia de DOC puede aumentar las magnitudes de concentraciones en los lixiviados en órdenes de magnitud.
- Composición de la fase acuosa y fuerza iónica. Generalmente la presencia de sales en el producto o el entorno incrementa la lixiviación de contaminantes. Las formas complejas de los metales también favorecen la liberación, así como metales complejos con cloruros o carbonatos.

- Temperatura. En general, el aumento de temperatura conduce a mayor solubilidad, aumento de reacciones químicas e incremento de transporte por difusión.

5.3.4.2 Factores físicos

- Mecanismos básicos de transporte: Aparte de los procesos químicos, los procesos físicos de transporte determinan la transferencia de constituyentes desde el material a la fase acuosa, como ya se ha mencionado en la introducción.
- Tamaño de partícula: Para materiales granulares, el tamaño de partícula determina la distancia que un contaminante debe recorrer desde el centro de la partícula a la fase acuosa. La reacción y el transporte es más rápida en materiales granulares con tamaño de partícula pequeña.
- Porosidad. El transporte de agua es más fácil en medios con alta porosidad, así generalmente una alta porosidad en el material (granular, monolítico) conduce a mayores liberaciones de constituyentes.
- Permeabilidad: La permeabilidad o conductividad hidráulica determina cómo de fácil el agua entra en el producto, y consecuentemente la facilidad con la que los contaminantes son liberados a lo largo del tiempo. El agua tiende a rodear y no a penetrar en los materiales con baja permeabilidad, es por esto que en materiales de baja permeabilidad la percolación o lavado es el mecanismo de transporte predominante.
- Tortuosidad: En materiales monolíticos, donde la liberación de contaminantes viene controlada por procesos de difusión, el factor específico que determina el grado de difusión es la tortuosidad. La tortuosidad se define como la ratio entre la distancia real que recorre un constituyente al ser transportado internamente y la distancia lineal recta entre dichos puntos. Materiales con una estructura porosa interna en forma de canalización presentan valores de tortuosidad altos, que hace que la liberación de contaminantes sea baja.
- Forma y tamaño monolítico: La cantidad de sustancia lixiviada desde un producto por difusión depende principalmente del tamaño y geometría del producto. Estos factores están directamente vinculados con el área superficial expuesta del producto, así la superficie específica es un parámetro de gran relevancia para la difusión. El procedimiento de difusión es más rápido en los materiales con mayor superficie específica. La simulación del proceso de difusión se basa principalmente en materiales monolíticos, lo suficientemente gruesos como para mantener en su centro los niveles de las concentraciones de las sustancias disponibles constantes. Tan pronto como en el núcleo de la muestra el nivel de disponibilidad disminuye, aparecen en los resultados efectos derivados del “agotamiento”. Para productos finos o altamente porosos esto puede aparecer muy pronto, a veces incluso en las pruebas en sí.
- Sensibilidad a la erosión: En materiales monolíticos la erosión/abrasión física tiene un efecto positivo en la liberación debido a dos factores. Primero, la erosión puede conducir a mayor área superficial. En segundo lugar, debido a la erosión, nueva superficie “fresca” es expuesta, que conduce a mayor gradiente de concentraciones de contaminantes y así a mayor liberación de los mismos. Por ejemplo, en Suecia fue investigado que sólo el transporte y la colocación de todo tipo de agregados en

una base de carretera puede conducir a más que duplicar la superficie activa de los agregados debido a la formación de finos en el manejo [106].

- Intrusión de sales. Por ejemplo, la intrusión de cloruro en estructuras de hormigón armado conducirá la oxidación del armado, incrementando el volumen del mismo, lo que hace fisurar el hormigón, incrementando el área superficial y consecuentemente facilitando la liberación o lixiviación.

5.3.4.3 Factores del ambiente

Algunos factores externos al material son importantes en el comportamiento de lixiviación bajo condiciones de campo. Muchos de ellos hacen referencia a la cantidad de agua a la que el material es expuesto durante un intervalo de tiempo, como es la velocidad de flujo, o la aparición de rutas de flujo en materiales granulares. Estos factores externos son parámetros dependientes del escenario donde se vaya a utilizar el material. A continuación, se mencionan los factores a tener en cuenta:

- Tiempo: es un factor importante a tener en cuenta para la cantidad liberada. En primer lugar, a la hora de predecir el comportamiento de lixiviación de un material, hay que definir bien la vida útil o el tiempo que va a transcurrir bajo el escenario concreto. Además, hay que estimar los diferentes mecanismos de lixiviación que van a tener lugar a lo largo del tiempo. Por último, hay que tener en cuenta el envejecimiento del material y/o cambios de las condiciones ambientales a lo largo del tiempo. La carbonatación en el material produce como resultado una caída de pH [46], una re-especiación y cambios en la superficie de adsorción [104]. La acidificación supone también una disminución del pH del material debido a las reacciones con ácidos minerales u orgánicos. La oxidación o reducción pueden causar cambios de estados de oxidación (ej. De Cr^{6+} a Cr^{3+}), re-especiación (ej. precipitación de sulfuros) y cambios en las superficies de adsorción (ej. Fe^{3+} a Fe^{2+}) [104]. El envejecimiento del material puede ocasionar capas superficiales con efectos de sellado, pero también puede ocasionar fisuración, con lo que el área de contacto entre material y lixivante aumenta.
- Especificaciones geotécnicas de la aplicación.
- Hidrología del entorno. El régimen del medio lixivante, contacto del material con líquido estancado o en circulación con la superficie del material o penetración a través del material debido a un gradiente de presión.
- Ciclos de humedad-secado.
- Degradación de sustancias orgánicas en el material, o la degradación del material debido a la influencia de la luz.

En la Figura 5.4 y Figura 5.5, presentadas a continuación se muestran de forma generalizada los factores que influyen en la lixiviación en cada tipo de material, monolítico y granular respectivamente.

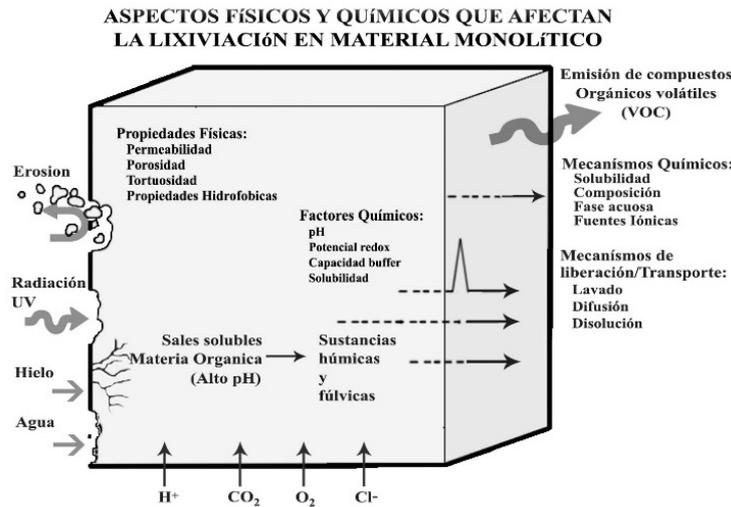


Figura 5.4: Factores físicos y químicos que influyen en la lixiviación en material monolítico. Adaptada del simposio de van Zomeren y otros [107]

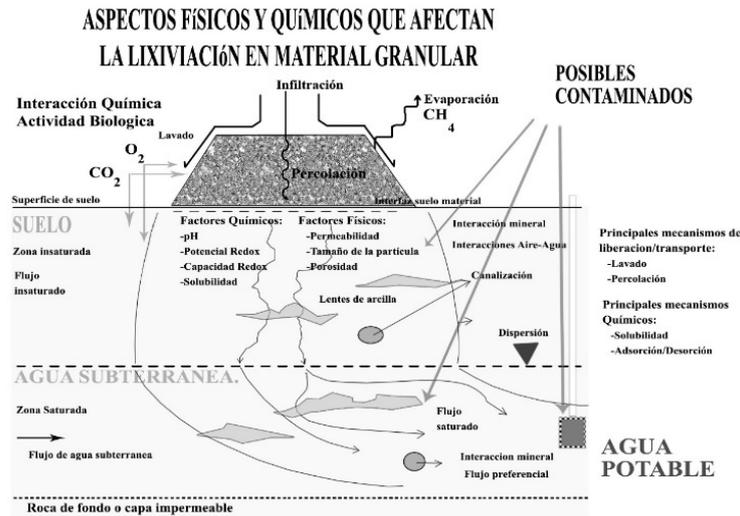


Figura 5.5: Factores físicos y químicos que influyen en la lixiviación de material granular. Adaptada del simposio de van der Sloot y otros [108]

5.3.4.4 Carbonatación

La carbonatación mineral se refiere al conjunto de reacciones que tienen lugar entre el carbono dióxido (CO_2) y óxidos alcalinos y alcalinotérreos, como el óxido de magnesio (MgO) y el óxido de calcio (CaO), dando lugar a carbonatos ($MgCO_3$ y $CaCO_3$) y bicarbonatos. Estos carbonatos son compuestos geológicamente estables y ambientalmente benignos.

En el trabajo de Gashemi [109] se afirma que la carbonatación es un proceso de neutralización entre minerales alcalinos y un débil ácido carbónico. Por lo tanto, para que se dé el proceso de carbonatación se requieren minerales alcalinos y/o alcalinos térreos, CO_2 y una fase acuosa. El CO_2 de la atmósfera con la lluvia forma este ácido carbónico, que puede reaccionar con los minerales alcalinos y/o alcalinos térreos. La carbonatación de los

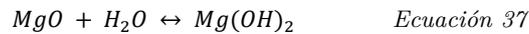
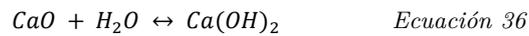
minerales alcalinos y/o alcalinos térreos puede ocurrir directamente en la fase sólida o en dos fases: primero se hidratan los componentes básicos, y a posteriori los productos hidratados al entrar en contacto con CO₂ son carbonatados.

Las escorias de acería en su composición química contienen básicamente compuestos de hierro, cal, silicio, aluminio, manganeso y magnesio. Dependiendo del tipo de escoria, las cantidades de estos elementos varían. En función del enfriamiento que han tenido las escorias, los elementos químicos formaran diferentes minerales, que pueden ser reactivos con el agua. En general, las escorias básicas pueden contener óxido e hidróxido de calcio, óxido e hidróxido de magnesio, y silicatos de calcio entre otros. Estos minerales son propensos a hidratarse y carbonatarse.

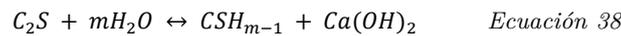
Aunque no se conocen con exactitud los mecanismos de carbonatación de los minerales presentes en las escorias [109], hay cierto consenso entre los trabajos publicados [46, 73] referentes a la carbonatación acelerada de escorias, que confirman que el proceso tienen lugar en dos etapas consecutivas: los componentes mineralógicos lixivian dando lugar componentes hidratados, por ejemplo portlandita y brucita, y éstos reaccionan con el dióxido de carbono disuelto en fase acuosa formando y precipitando calcita y magnesita.

Las siguientes reacciones tendrían lugar en las transformaciones que ocasiona la carbonatación de los componentes alcalinos térreos presentes en las escorias:

Hidratación de óxidos de cal y magnesio:



La disolución de C₂S y subsecuente formación de CSH y portlandita se puede representar por la ecuación general:



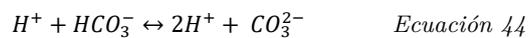
Ionización de hidróxidos



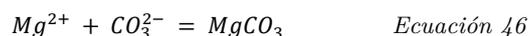
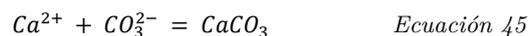
Solvatación de CO₂:



Hidrolisis de CO₂ y disociación de H₂CO₃ según las reacciones:



Precipitación de carbonatos de calcio (CaCO₃ Calcita) y de magnesio (MgCO₃ Magnesita) por reacción de los iones, Ca²⁺ y Mg²⁺, con CO₃²⁻.



Las escorias de acería normalmente se apilan a la intemperie, luego el envejecimiento natural de las escorias conlleva intrínsecamente la carbonatación de sus fases alcalinas y alcalinas térreas. La velocidad de carbonatación depende de muchos parámetros (temperatura, humedad, presión, pureza de CO_2 , tamaño de partícula (TMP), etc.), y puede ser muy lento dependiendo de las condiciones ambientales específicas. Aunque los productos finales sean los mismos, la química y el mecanismo de carbonatación acelerada de las escorias pueden diferir del envejecimiento natural del material [109].

5.3.4.4.1 Procesos de carbonatación a escala de laboratorio

Con el objetivo de mejorar las propiedades de la escoria de acería en aspectos de expansión y lixiviación de metales pesados, la carbonatación es un tratamiento que se está planteando aplicar a las escorias como sistema de valorización. Por otro lado, la carbonatación de la escoria supone una disminución de las emisiones de CO_2 a la atmósfera, quedando el dióxido de carbono secuestrado en forma de mineral, principalmente en forma de calcita, magnesita o dolomita. Luego, las investigaciones sobre la carbonatación de las escorias de acería tienen la finalidad de, bien, mejorar sus propiedades para su posterior utilización en el sector de la construcción, o el secuestro mineral de CO_2 .

De la revisión bibliográfica existente, se extraen principalmente dos vías de carbonatación, la directa, y la indirecta o en dos fases. En el proceso de carbonatación directa, se procede a carbonatar el material directamente, esto es, provocando una conversión de los minerales del material a fases carbonatas. La vía indirecta conlleva primero una hidratación y liberación desde la fase sólida a la fase acuosa, y a posteriori se introduce CO_2 en la fase acuosa haciendo precipitar los carbonatos. En general, es la carbonatación directa la vía que se está investigando con el objetivo de mejorar las características de las escorias para su uso en la construcción.

A escala de laboratorio, se están llevando diferentes metodologías para acelerar el proceso de carbonatación de las escorias. Estas se pueden clasificar en dos grandes subgrupos, por vía húmeda o seca. Dentro de la vía húmeda, dependiendo de la relación líquido sólido, L/S, utilizado se diferencian en dos, la vía thin-film con baja L/S y la vía slurry-phase con L/S más altas. Dependiendo del reactor donde se llevan a cabo el tratamiento, existen dos tipos: reactor discontinuo (batch reactor) a presión o autoclaves (estos llegan a menores presiones que los anteriores), y los reactores continuos, donde hay una renovación continua de flujo.

En los trabajos de Huijgen [73, 110] se carbonata el material, escoria BOF 0/20mm triturado tal que el diámetro fuera $<38\mu\text{m}$ (fr I) y $<2\text{ mm}$ (fr II), por vía húmeda en reactor autoclave, en fase acuosa o slurry-phase (L/S = 2 y 20) agitando constantemente variando la velocidad entre 100 y 2000 rpm, variando temperatura de 25 a 225°C, manteniendo a temperatura determinada durante el tiempo de reacción t, t variando durante 2 y 30min. Una vez alcanzada la temperatura deseada se introduce el gas CO_2 a presión hasta alcanzar la presión preestablecida (1-30bar). Durante el tiempo de reacción, para mantener la presión determinada, $\pm 0,2\text{bar}$, se introduce CO_2 de forma constante a través del eje hueco del

agitador. Al finalizar el tiempo de reacción, se para la adición de CO₂, se enfría hasta 40°C y se quita la presión. Respecto el tiempo dicen que el 40% y 36% del calcio reacciona en los primeros 2min en la fracción I y II respectivamente, teniendo un incremento extra de 13% y 39% aumentando el tiempo a 30min.

Respecto al tamaño de partícula afirman que, reduciendo el tamaño de partícula a la mitad, se aumenta la conversión entre 32 y 62%. La temperatura tiene dos efectos opuestos en el grado de carbonatación, la alta temperatura favorece la disolución de cal, pero dificulta de disolución de CO₂ en agua, por lo tanto, entre 25 y 150°C es la solubilidad de la cal quien marca el ratio de conversión, por encima de 200°C la disolución de CO₂ ralentiza el proceso, con lo que definen como temperatura optima de su sistema en 175°C. La presión, y velocidad de agitación del lodo, no tiene mayor efecto. A menor relación líquido sólido, la carbonatación aumenta ligeramente, marcan la L/S optima en el autoclave utilizado en 2. Finalmente, se menciona que la adición de sales puede mejorar la carbonatación de silicatos de magnesio.

En el trabajo de Ukwattage [111], utilizan un reactor o sistema, ver Figura 5.6, muy parecido al utilizado en el trabajo previamente mencionado de Huijgen [73, 110], fijan el periodo de reacción en 48h, cambian los intervalos de los parámetros para su evaluación: L/S varía de 0,25 a 3 l/kg, presión de 10bar a 60bar, y temperatura:= 20, 50 y 80°C. La diferencia radica en que, en este proceso, no hay incremento de CO₂ durante el proceso para mantenerlo en el valor inicial, sino que hay un registro continuo de la presión y temperatura interior de la célula.

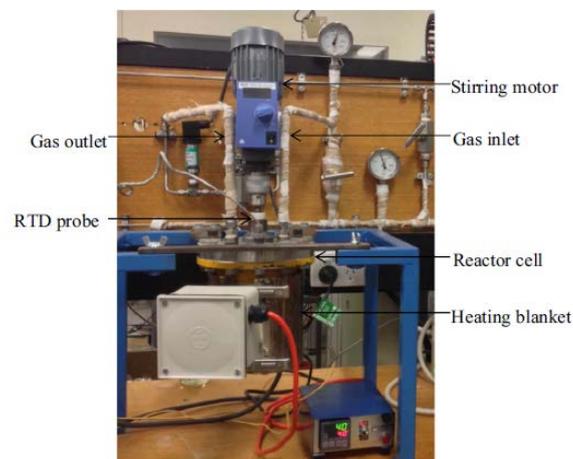


Figura 5.6: Equipo utilizado para carbonatar por vía húmeda en forma de lodo. Fuente [111].

El material carbonatado fue la escoria ground granulated blast furnace (GGBF) con 50% en peso, con un tamaño medio de partícula (TMP) < 10µm. Este tipo de escoria es el residuo que se genera en los altos hornos de reducción de mineral de hierro tras un proceso de granulación. Respecto a la influencia de la presión indican que, en la totalidad del tiempo de reacción, las 48h, la presión no tiene mayor influencia en el grado de conversión final que se consigue, pero al ser las variables presión y tiempo inversamente proporcionales en el secuestro mineral de CO₂, a cortos tiempos de proceso (10h) a mayor presión mayor grado de carbonatación. Marcan la temperatura óptima bajo las condiciones descritas en el

proceso en 50°C. Respeto relación L/S, a mayor cantidad de agua mayor potencial de carbonatación.

En el trabajo de Santos y otros [112] incorporan un cuerno ultrasónico al sistema de slurry-phase, para evitar la formación de costras de carbonatos o capas en la superficie de partículas que impide la difusión de CO₂ hacia el núcleo o interior de partícula sin reaccionar, ver Figura 5.7.

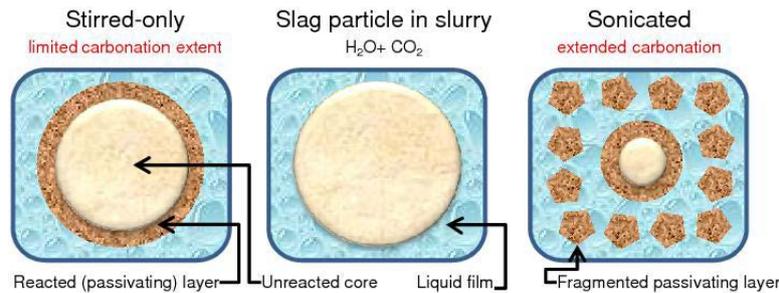


Figura 5.7: Efecto de incorporar el ultrasonido sobre la superficie carbonatada, fuente [113]

Las condiciones de carbonatación han sido L/S=100, temperatura 50°C, y 0,24L/min como flujo de entrada de CO₂ puro, durante 4h. En este trabajo carbonatan escoria AOD (sin adición de boro) y CC/LM (continuos casting/ladle metallurgy) slags, el tamaño de partícula está entre 63-200µm obtenida por tamizado. Llegan a la conclusión de que la sonicación, provoca erosión de la superficie limitante de conversión, obteniendo disminución de tamaño de partícula en la muestra (en carbonatación lo usual es agrandar de tamaño de CO₂ (mezcla de CO₂ y H₂O) por el reactor a una presión de 250bar, utilizando reactores de diferente diámetro y altura, estudiando la importancia de la velocidad del flujo.

En paralelo, realizan el ensayo en autoclave bajo condiciones similares al reactor continuo: 180°C, 5 días, en contacto con una solución 3-mol CO₂ (solución saturada de CO₂), L/S=4 y presión 10bar. En el reactor continuo, la solución es 1,2mol CO₂/l, por debajo de saturación, e inferior a la solución en autoclave (3-mol CO₂/l). Aun así, confirman que se pueden comparar los resultados de ambos sistemas, debido a la alta presión a la que se introduce la mezcla de CO₂ y H₂O en el sistema continuo. Tienen dos tamaños de reactor continuo, para hacer variar la velocidad del flujo, en el pequeño (diámetro de 0,8cm y altura 4,7cm) hacen los experimentos a 120°C, 150°C y 180°C a 6ml/min; en el reactor grande (∅2,2cm y altura 21cm) a 180°C a 0,8ml/min. Llegan a la conclusión, que la carbonatación a baja velocidad 0,8ml/min, obtiene mayor grado de carbonatación de escoria. La escoria inicial tenía un contenido de carbono de 0,04% en peso, después de cinco días esta cantidad sube a 0,5% en el reactor continuo a 180°C con una velocidad de 6ml/min, y reduciendo la velocidad de flujo a 0,8ml/min sube a 1,25% de carbono en la salida del reactor, a nivel de la entrada de gas en el reactor este valor es menor, 0,8% en peso, luego el grado de carbonatación en el reactor grande es diferente en la entrada del flujo y salida. Después de someter el mismo material en autoclave el contenido de carbono sube a 0,7% en peso.

Por otro lado, mencionan que, a alta velocidad, los carbonatos formados tienden a disolverse en lugar de precipitarse, en cambio a baja velocidad los carbonatos precipitan en la superficie de la partícula reactiva. Respecto a la temperatura, afirman que a mayor

temperatura mayor disolución de Ca y por lo tanto mayor grado de carbonatación. En cambio, la solubilidad inversa (con la temperatura la solubilidad baja) de calcita evita la disolución de carbonatos cálcicos recién precipitados, y de srebrodolskite ($\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_5$) también de solubilidad inversa, que inhibe la carbonatación a alta temperatura debido a que baja la solubilidad.

partícula). Además, se obtiene mayor grado de carbonatación, condicionada con el tiempo de reacción, esto es, en los primeros 30 min la reactividad es alta en todos los casos, a partir de la formación de la capa, es cuando baja el ratio de carbonatación, lo cual se soluciona introduciendo ultrasonidos. Con este método, se obtiene un incremento de 59% y 19% del grado de carbonatación de escorias AOD y CC/LM respectivamente.

El objetivo del trabajo de Berryman y otros [114], es evaluar el máximo potencial de secuestro de CO_2 de la escoria BOF, fracción 2/3,3mm. Para ello, después de estudiar la problemática de los diferentes métodos de carbonatación en reactor discontinuo, propone carbonatar la escoria en reactor continuo (ver Figura 5.8). El reactor cilíndrico cargado de escoria se coloca en un horno de forma que se calienta el sistema a diferentes temperaturas, se hace pasar de forma constante un fluido saturado de

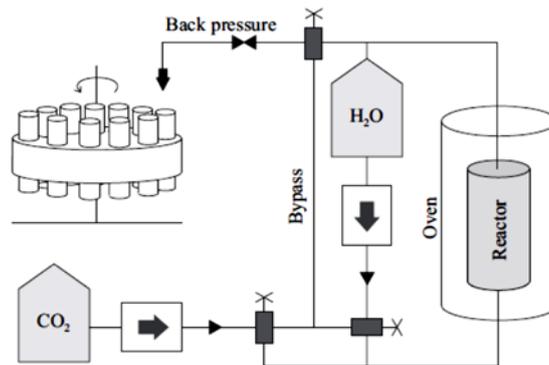


Figura 5.8: Esquema del sistema de carbonatación de flujo continuo utilizado en el trabajo de Berryman y otros [114]. Mezcla de CO_2 y H_2O se bombea a una presión de 250bar a través del reactor (colocado en un horno a 120-200°C), que contiene el material a carbonatar. Fuente [114]

El trabajo de Santos y otros [115], con la finalidad de mejorar las propiedades (de lixiviación de metales pesados e inestabilidad volumétrica) de escoria BOF proponen carbonatar la escoria a altas temperaturas, para poder extrapolar el proceso de carbonatación a escala industrial y aprovechar el calor del enfriamiento de la escoria en el proceso metalúrgico, esto es, de la transición de la fase de líquida a la sólida. Para ello se experimentan tres metodologías a escala de laboratorio: primero, se carbonata el material en un analizador termogravimétrico in situ (para evaluar la cinética de reacción y equilibrio termodinámico de la carbonatación a alta temperatura); en segundo lugar, utilizan un reactor discontinuo a presión para evaluar la influencia de la presión de CO_2 , de la adición de vapor y del tamaño de partícula de la escoria; por último, con las variables óptimas extraídas de la segunda metodología, carbonatan suficiente material en un horno atmosférico para evaluar los efectos de la carbonatación en la composición mineralógica, basicidad y lixiviación de metales pesados.

Utilizando el analizador termogravimétrico in situ, se realizan tres vías de experimentos: En los tres casos, para obtener la escoria en las mismas condiciones de la escoria de partida,

primero se procede a carbonatar en un ambiente de nitrógeno (100ml/min), calentando la muestra hasta 900°C a 20°C/min. A posteriori se experimenta la carbonatación: (i) “hot-to-cold TGA carbonation” bajando la temperatura a 5°C/min en atmosfera de CO₂ (20% y 100%); (ii) “cold-to-hot TGA carbonation” se enfría la muestra en atmosfera inerte y se vuelve a calentar hasta 1000°C a 5°C/min en atmosfera de carbono; (iii) “fixed temperatura TGA carbonation” bajando la temperatura desde 900°C hasta temperatura específica: 500, 575, 650, 725 y 800°C en atmosfera de N₂, a posteriori se mantiene en la temperatura marcada durante 1h en atmosfera de CO₂.

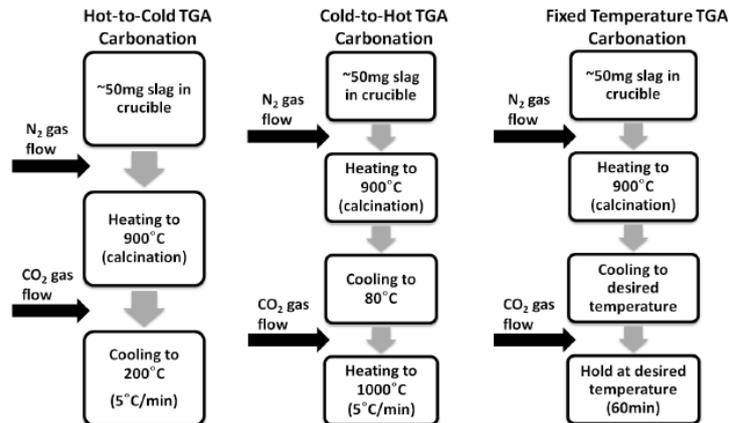


Figura 5.9: Esquema de los procesos de carbonatación a alta temperatura en analizador TGA in situ; fuente [115].

En las tres vías la composición de los gases de salida ha sido controlada acoplado un espectrómetro de masas al sistema.

La carbonatación en reactor a presión se realiza bajo los parámetros siguientes: después de calcinar, en atmosfera inerte se baja la temperatura a 350-650°C, se mantiene la temperatura por 30min introduciendo CO₂ (4-20 bar) junto con vapor (0-8 bar). Después se vuelve a calcinar (900°C) en atmosfera N₂ (300ml/min), acoplado la salida del reactor a un detector de infrarrojos para cuantificar la liberación de CO₂.

La carbonatación en horno atmosférico se realiza bajo los siguientes parámetros: 100% de CO₂, a presión atmosférica (0,0003-1bar), variando el tiempo de reacción de 10min a 6h, a temperatura fija entre 200-800°C.

Se utilizaron dos tipos de escoria BOF I (10,6% de cal libre) y BOF II (20,6% de cal libre), por tamizado húmedo (con agua saturada de cal) se extraen 4 subfracciones: <0,08; 0,08/0,5; 0,5/1 y 1/1,6mm.

De los procesos de carbonatación de estudio [115], llegan a concluir que las condiciones de carbonatación óptimas a alta temperatura son 830-850°C a 1bar de presión de CO₂, y 750-770°C a 0,2 bar de CO₂; la adición de presión y vapor no contribuye significativamente, luego se pueden aplicar los gases de combustión de la producción del acero directamente a 0,2 bar.

En el trabajo de Mehrdad y otros [79] utilizan una cámara climática para carbonatar probetas compactadas de escoria de EAF y BOF (127x76x12 mm³). Las probetas se

fabrican con escorias EAF y mezcla de EAF y BOF, triturando el material a polvo fino (superficie específica 178 y 239m²/kg para EAF y mezcla), relación L/S = 0,08. Las probetas se carbonatan durante 2 y 24h, a 1,5 bares de presión de 99,5% de pureza de CO₂, a temperatura ambiente. Bajo estas condiciones de carbonatación concluyen que el tiempo es un factor importante, se alcanza mayores grados de carbonatación en las primeras 24h, pero el grado de carbonatación depende también de la mineralogía del material fresco.

El trabajo de Ko y otros [80], tiene el objetivo principal de mejorar las propiedades mecánicas de escorias BOF. Para ello, estudian la carbonatación como potencial tratamiento y además ahorro de emisiones CO₂. Carbonatan escoria BOF, tres fracciones: 3,5/7; 7/15 y 15/25mm. El esquema del equipo de carbonatación se muestra en la Figura 5.10. Se trata de un reactor giratorio (que puede alcanzar temperaturas hasta 450°C) que se le introduce gas proveniente de un mezclador de gases, en el mezclador se mezclan aire, CO₂ y vapor de agua en proporciones específicas. Para conseguir vapor de agua, y no condense en el mezclador, las dos cámaras se calientan. Se carbonata el material por 24h, variando temperatura entre 25 y 250°C, con un contenido de CO₂ entre 0 y 40% y humedad relativa entre 0 y 80%.

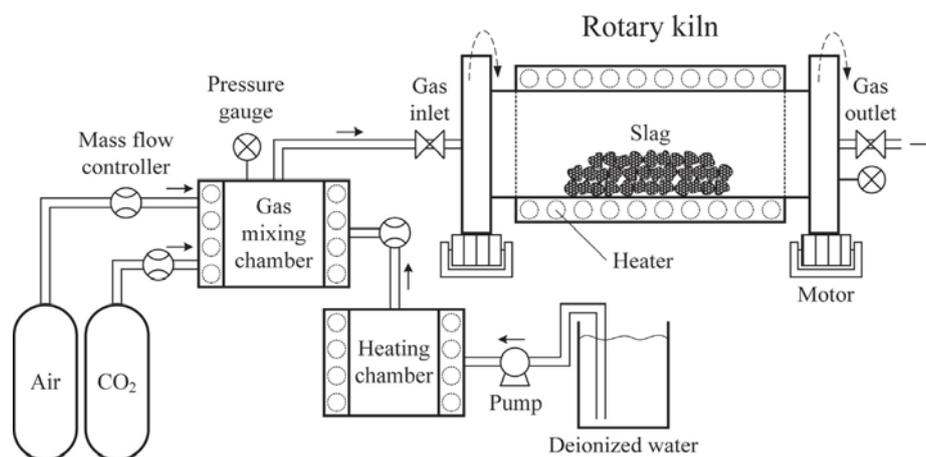


Figura 5.10: Esquema del sistema de carbonatación de Ko y otros, fuente [80]

Con la premisa de mejorar las propiedades de las escorias, determinan que las mejores condiciones de carbonatación, bajo este sistema, son a 40% de CO₂, 60% HR y 200°C.

El grupo de trabajo de Chang, Pan, Chen y otros han publicado una serie de estudios [116, 117, 118, 119, 81] con la finalidad de reducir las emisiones de CO₂ a la atmosfera, concretamente las generadas en la producción de acero. Para ello primero estudian diferentes métodos de carbonatación de escorias de acería a escala de laboratorio, en un reactor de lodos [116], autoclave [117] y con un horno rotativo de lecho compacto de alta gravedad, ver Figura 5.11, [118], con CO₂ puro y agua desionizada para evaluar la máxima capacidad de secuestro de CO₂ de la escoria en los diferentes sistemas, y sacar los parámetros óptimos influyentes en el proceso (tipo de escoria, tiempo, L/S, temperatura, presión de CO₂, pH inicial). Después realizan un estudio, para carbonatar la escoria con diferentes aguas residuales: agua residual del laminado en frío del acero y efluentes de una planta de tratamiento de aguas residuales [119]. Después de analizar los pros y contras de cada sistema, escalan a nivel industrial el proceso de carbonatación [81].

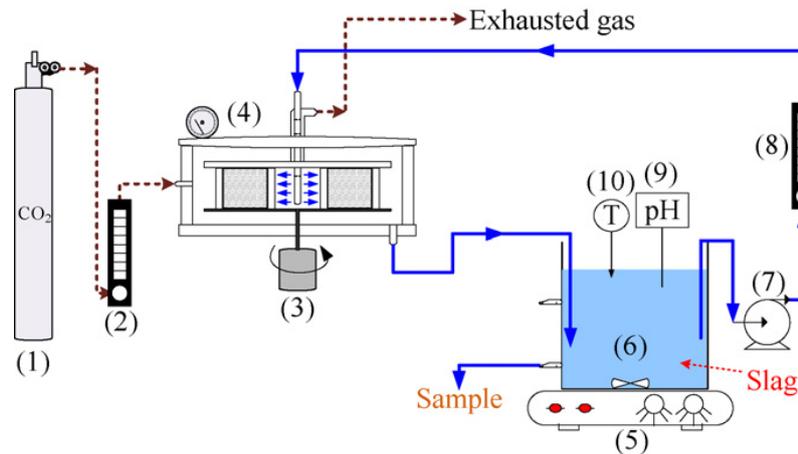


Figura 5.11: Diagrama del sistema para la carbonatación en un reactor rotatorio de alta gravedad (RPB): 1, cilindro de CO₂; 2, rotámetro; 3, rotor; 4, banco rotatorio de alta gravedad; 5, máquina de agitación y calentamiento; 6, tanque de almacenamiento de lodos; 7, bomba; 8, medidor de flujo; 9, medidor de pH; 10, termómetro. Fuente [118]

El objetivo principal del trabajo de Pan y otros [81] es capturar el CO₂ del gas de combustión de la producción del acero. Para ello, utilizan las escorias BOF y el agua residual de laminado en frío (CRW) generadas en la misma producción, ambos materiales fuertemente alcalinos, por tanto, con potencial de ser carbonatados por el gas de combustión proveniente de tratamiento en caliente, con una pureza de CO₂ entre 28-30%. Para ello, montan un sistema, ver Figura 5.12, donde se genera un lodo con la escoria BOF triturada por debajo de 62µm y el agua residual (CRW), y se introduce en el banco rotatorio de alta gravedad vertical (RPB) junto al gas de combustión. De esta forma el lodo recupera el CO₂ del gas por el proceso de carbonatación que sufre. Después se separa el agua de la escoria mediante centrifugado. El agua queda neutralizada, la basicidad de la escoria baja, y la escoria presenta mayor estabilidad volumétrica por la reducción de cal libre presente inicialmente, antes de ser tratada.

Los parámetros de carbonatación han sido: el lodo se forma bajo una L/S=20l/kg, y la velocidad de flujo de gas y de la entrada de lodo mismos fijados en el trabajo previo sobre carbonatación en laboratorio con 100% de pureza de CO₂ [118], en el trabajo previo utilizan el banco rotativo de alta gravedad horizontalmente (ver Figura 5.11). Respecto a la recuperación de CO₂ desde el gas de combustión caliente afirman que disolviendo el gas (3,53 l/min) en el agua residual (1,1l/min), hay una reducción de CO₂ del orden del 18,2%, bajando el pH del agua residual de 11,34 a 5,51. En cambio, utilizando como sorbente de CO₂ el lodo compuesto por escoria BOF y agua residual, se puede reducir entre 96-99% de CO₂ del gas de combustión, inyectando gas a 4,7l/min, 1bar de presión y lodo a 1,8l/min. Para evaluar el potencial de carbonatación de CRW en el sistema, preparan lodos con agua de grifo en las mismas condiciones, introduciendo al reactor estos lodos a 1,8l/min y el gas a 3,53l/min, obteniendo un grado de carbonatación (0,028gCO₂/gBOF) muy inferior al obtenido con CRW (0,077gCO₂/gBOF). Luego, el uso del agua residual altamente alcalino es beneficioso para la carbonatación de las escorias. Concluyen que el sistema propuesto RPB, es un tratamiento válido para secuestrar el CO₂, neutralizar el agua residual y mejorar las propiedades de BOF para su posterior utilización.

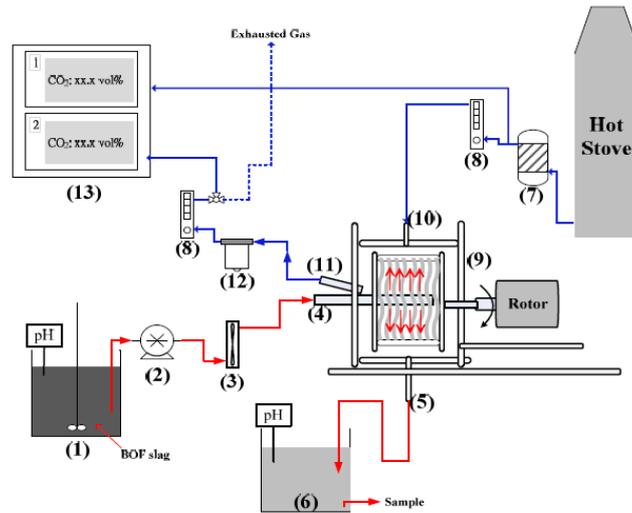


Figura 5.12: Diagrama esquemático del proceso de captura de CO₂ ex situ usando un reactor rotatorio de alta gravedad (RPB): (1) tanque de lodos; (2) bomba de diafragma; (3) medidor de flujo de líquido; (4) entrada de lodo; (5) salida de lodo; (6) tanque de lodos; (7) sistema de pretratamiento de gas de la estufa caliente; (8) rotámetro; (9) reactor rotatorio de alta gravedad; (10) entrada de gas; (11) salida de gas; (12) removedor de humedad; (13) CO₂ conc. analizador.
Fuente [81]

5.3.4.4.2 Influencia de las condiciones del proceso de carbonatación en la carbonatación final.

Después de los estudios realizados sobre carbonatación directa por vía húmeda de diferentes tipos de escorias de acería (BOF, inoxidable en EAF y AOD) [120, 121, 122, 123, 124, 125] por el grupo de trabajo de Baciocchi, Costa, Poletini y otros, Poletini y otros realizan un estudio factorial [126] de los parámetros que afectan en la carbonatación para el secuestro de CO₂. El estudio se realiza carbonatando escorias BOF con TMP entre 63-105µm. Llegan a las siguientes conclusiones generales recogidas en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2: Relación de parámetros influyentes en el proceso de carbonatación, fuente [126].

Parámetro	Afecta	Carbonatación
Temperatura	Cinética de la disolución mineral	↑
	Solubilidad de carbonatos	↓
	Solvatación de CO ₂	↓
	Viscosidad líquida, luego el ratio de difusión de CO ₂ en el mismo	↑
	Evaporación de fase líquida	↑
	Formación de fases meta-estables o polimórficas	↑
Presión	Promueve la formación de fases carbonatadas	↑
	Solubilidad de CO ₂ en la fase líquida	↑
pH	Inhibe la formación y crecimiento de cristales de carbonato	↓
	Morfología de cristales carbonatados	Depende de pH
pH ácido	Disolución de constituyentes escasamente solubles	↑

	Precipitación de minerales carbonatados	↓
Relación L/S	Hidratación, disolución, mezclado	↑
	Difusión de CO ₂	↓
Área de superficie	Disolución de minerales, grado de contacto con CO ₂	↑
Composición mineral	Ca, Mg, Ca(OH) y Mg(OH)	↑
	Silicatos	↓

En el trabajo de Chang y otros [116] con la finalidad de reducir emisiones de CO₂, optan por hacer un estudio variando los parámetros: tipos de escoria, tiempo y temperatura de reacción, y ratio de flujo de CO₂ en el proceso de carbonatación por vía slurry-phase bajo una L/S = 10 L/kg y 1,01 bar de presión de CO₂. Las escorias analizadas han sido: UF (ultrafine), fly-ash (FA), blended hydraulic-cement (HBC) y escorias BOF, todas las escorias trituradas por debajo de 44 µm. Llegan a concluir que para el secuestro mineral de CO₂, la escoria más efectiva es la escoria BOF, el tiempo de reacción óptimo es 1h y 60°C. El producto formado es Calcita. La composición y estructura molar de la superficie se ve afectada por el proceso de carbonatación, por lo que es válido aplicar el modelo shrinking-core para describir la cinética de reacción de la carbonatación.

5.3.4.4.3 Efectos de la carbonatación en la lixiviación

Una de las consecuencias que se conocen de la carbonatación es la reducción de pH del material [75]. Las escorias de acería, por su composición alcalina, presentan pH altos, alrededor de 12.

Huijgen después de estudiar la carbonatación de escorias de acería [73], realiza un trabajo [110] sobre productos de lixiviación y mecanismos de reacción de la escoria de acería carbonatada de forma acelerada bajo las condiciones descritas en el trabajo previo [73]. La carbonatación por vía húmeda, a alta temperatura y a presión de CO₂, llevada a cabo en escorias BOF trituradas por debajo de 2mm, conlleva estudiar el efecto que puede tener la trituración y la lixiviación en el proceso de carbonatación. En el proceso de carbonatación los elementos más móviles son: Cl (69/80% disuelto del contenido total), Na (55/45%), y otros metales alcalinos (K (22/12%) and Li (19/32%)), el azufre S (18/6%) and Mo (16/4%), las concentraciones de otros elementos en los lixiviados del proceso de carbonatación son inferiores al 10% de sus correspondientes contenidos totales.

Para analizar los efectos que tiene la carbonatación de escorias en las propiedades de lixiviación de las mismas, compara los resultados del ensayo de lixiviación de dependencia pH aplicado a escoria sin carbonatar y carbonatadas en diferentes condiciones. De analizar los resultados de los lixiviados de la escoria sin tratar en diferentes entornos de pH, concluye que los elementos críticos lixiviados por la escoria son Ba, S, V y Mo. Deducir también que la carbonatación reduce el pH nativo de las escorias, reduce la liberación de Ca, Ba y Sr, y aumenta la absorción de elementos contaminantes (Co) en hidróxidos de Al y Fe. La carbonatación provoca aumento de liberación de V, ya que las fases Ca-vanadato son disueltas al bajar el pH y la liberación de V no es controlado por la disolución.

Con el objetivo de bajar el pH del entorno y mejorar las características de lixiviación de las escorias, el trabajo de van Zomeren y otros [46] propone carbonatar las escorias. En este

trabajo se carbonatan dos tipos de escorias procedentes de hornos LD, enfriadas al aire, machacados y tamizados para obtener una fracción 2/3,3mm representativa: (i) K1 con bajo contenido de cal libre (0-3% en peso) y pH 11,7-11,8; (ii) K3 con contenido superior a 6% en peso con pH=12,4-12,7. La carbonatación de las escorias se hace a presión atmosférica (0,2bar), colocando el material en columnas. Una mezcla de gases CO₂ y Ar (20%/80%) se satura de agua a alta temperatura (para garantizar humedad) y se introduce en las columnas en sentido ascendente a una velocidad de 400mL/min. Se hace en condición de saturación de agua, y sin saturación, manteniendo el material con una humedad entre 2%-10% en peso. Se varía la temperatura carbonatando a 5, 20, 50, 70 y 90°C. La carbonatación se realiza durante 24 h, y para ver la influencia del tiempo se prologa a 200h a 90°C.

Del proceso de carbonatación concluyen que es más efectiva en condición de saturación y a alta temperatura (50-90 °C). En condiciones no saturadas, la temperatura no influye. Las primeras 24h son las más efectivas. En cuanto a pH, concluyen que los dos tipos de escorias carbonatas presentan valores de pH alrededor de 11-11,3. Respecto a las características de lixiviación, hacen hincapié en la liberación de Vanadio. Observan que los silicatos bicalcicos albergan cantidades sustanciales de V y concluyen que la emisión de V está condicionada por la disolución de C₂S, que a su vez está condicionada por la presencia de portlandita, debido a la reacción de disolución de C₂S, ver Ecuación 38. Por lo tanto, a falta de portlandita los silicatos bicalcicos se hidratan liberando V. Y con la carbonatación, la portlandita pasa a estar en forma de calcita, con la consecuente mayor liberación de V.

El trabajo de Suer y otros [127] se centra en el estudio de las propiedades técnicas y de lixiviación a largo tiempo de las escorias de HAE. Para ello, utilizan: escoria recogida el día después de producción, escoria apilada a la intemperie durante 7 meses, y dos muestras extraídas de una sub-base de carretera de 10 años, asfaltada con mezcla bituminosa, una del centro de la sub-base y otra del final (contra geotextil sobre suelo). Todas las escorias producidas en la misma acería. Los ensayos geotécnicos realizados sobre material fresco y muestras de carretera no muestran casi diferencia. Para ver la influencia del envejecimiento natural en aspectos ambientales se apoyan en la lectura de pH y ensayos de lixiviación. Concluyen que la muestra del centro de la subbase apenas ha sufrido variación en este sentido, en cambio la muestra contra el suelo sí, ha bajado 12,2 a 11,7. Del análisis de las muestras de carretera concluyen que los mecanismos de envejecimiento de la escoria del fondo de la carretera han podido ser oxidación o carbonatación y no por lixiviación.

Para reproducir la realidad, hacen una campaña experimental para acelerar el envejecimiento de la escoria a escala de laboratorio haciendo variar tipo de gas (CO₂, O₂, N₂), humedad de muestra (7,6-19,5 % en peso), temperatura (25°C y 40°C) y tiempo (7 y 14 días). Concluyen que es la carbonatación (CO₂; humedad 11,9% en peso; 40°C y 7d) quien más influye sobre las escorias, bajando el pH de las muestras en una unidad. En escorias envejecidas bajo estas condiciones presentan aumento de liberación de V, Si, S, Al y Se, disminución de Ba, Fe, Mn, Pb, Ca. Estas emisiones de la escoria envejecida de forma acelerada, está en concordancia con los resultados de lixiviación de la muestra del fondo de carretera, salvo en el caso de S, Se y Cr. La carbonatación acelerada no influye en la lixiviación de Cr, en cambio la muestra del fondo de carretera libera menos. Luego, el método de carbonatación descrito reproduce el envejecimiento natural en carretera en cuanto a la lixiviación de elementos, salvo en los casos de S, Se y Cr.

El trabajo llevado a cabo por Morone y otros [120] tienen como objetivo principal evaluar la aplicabilidad del tratamiento de granulación y combinación de granulación y carbonatación sobre escorias BOF. El estudio se hace a escala de laboratorio, en un granulador de 180W a 24rpm a temperatura ambiente; en el tratamiento combinado con carbonatación se le incorpora gas CO₂ (100%) a 1 bar de presión, dejando reaccionar a 30, 60, 90 y 120 min. El tamaño de partícula de la escoria inicial es <2mm, se humedece con agua destilada con una relación L/S=0,12L/kg para el tratamiento. Después de sacar del reactor se deja curar durante 7 días en condiciones atmosféricas. Se obtienen 4 fracciones: A, donde d>9,53mm; B, (4<d<9,53 mm); C, (2,36<d<4 mm) y, D con d<2,36mm. Llegan a concluir que en los difractogramas de DRX, la intensidad de los picos de portlandita disminuye respecto la escoria no tratada, en cambio el ratio entre calcita y portlandita aumenta, así como el contenido de carbono inorgánico (IC): en la escoria sin tratar IC=0,54% aumenta bajo los dos tratamientos, por granulación IC=1,7-2 % y después de granulación-carbonatación IC= 3,5-4 %. Respecto a lixiviación mencionan que el pH baja un poco (pH inicial 12,4), manteniéndose alrededor de 12, la liberación de Al y Si aumenta, la liberación de Ca no tiene grandes variaciones y la liberación de Ba disminuye. Realizando los ensayos de lixiviación sobre material granular carbonatada sin machacar, estas variaciones se acentúan (baja el pH alrededor de 11,4), y señalan esta diferencia al hecho que en el tratamiento de granulación con carbonatación se forma una costra carbonatada en el exterior de la partícula que dificulta la inclusión de CO₂ al interior, luego hay dos partes diferencias.

Los trabajos de Baciocchi [121, 122] están orientados a la captación de CO₂ con escorias de acero inoxidable en HAE y de AODS (argón oxígeno decarburización slag). En el primer estudio [121], estudian la mezcla de las escorias producidas en el proceso de acero inoxidable: mezcla de las escorias extraídas de HAE y las provenientes del afino del acero inoxidable, las denominadas AODS. De una muestra de la mezcla de ambas, extraen por tamizado 4 sub-fracciones: A, 0,452/2 mm; B, 0,177/0,425 mm; C, 0,105/0,177 y D, con d<0,105mm. En la primera carbonatación de la fracción más fina, D, evalúan la influencia de la temperatura, variando de 30 a 50°C, la presión (1 a 10 bar) y la relación líquido sólido, L/S (0 a 0,6), a diferentes intervalos de tiempo de reacción. De esta primera carbonatación extraen las condiciones óptimas de carbonatación para este tipo de escorias: a mayor temperatura mayor grado de carbonatación, la presión no es un parámetro que afecte demasiado, la relación L/S óptima está entre 0,3 y 0,4. Después carbonatando las fracciones más gruesas, bajo estas condiciones óptimas de carbonatación, concretan que el parámetro más influyente en la carbonatación es el tamaño de partícula.

Comparando los difractogramas de rayos X de la muestra antes y después de carbonatar llegan a decir: desaparece el pico de periclase, se reducen los picos correspondientes a Mg-Cr y Ca-Fe óxidos, a fases de silicatos (silicato bicalcico, anorthite y cuspidine), aumento de las intensidades de los picos de calcita y formación de dolomita. Comparando los resultados del ensayo de lixiviación EN-12457-2 [28] resaltan que la carbonatación afecta al pH del lixiviado (reduce incluso hasta 2 unidades de pH) y a la emisión de Ca y Si, reduce emisiones de Ca y aumenta la liberación de sílice.

En el segundo trabajo de Baciocchi [122], se estudian las fracciones de la mezcla de las escorias de acero inoxidable de HAE y AODS del primer trabajo [121], y las dos escorias por separado. Llegan a las mismas conclusiones que en el primer trabajo y además concluyen

que en las escorias de HAE, hay disminución de liberación de hierro y aumento de Mg. La carbonatación afecta de diferente modo dependiendo de la fracción y tipo de escoria: las sub-fracciones de la mezcla más finas ($d < 0,452$ mm) carbonatadas lixivian más Cr, en el resto de muestras disminuye la lixiviación de Cr. La carbonatación de las escorias de HAE conllevan un aumento de lixiviación de fluoruros, en cambio en escorias de AOD con la carbonatación se reducen las emisiones.

Bacocchi y otros [123] analizan dos procesos de carbonatación acuosa directa thin-film y slurry-phase sobre escorias de HAE de acero inoxidable y dos escorias de horno básico, BOF, una recién extraída del horno (BOF1) y otra apilada a la intemperie (BOF2). Las muestras han sido trituradas por debajo del tamiz 105 μm . El proceso de carbonatación se realiza en una atmosfera 100% de CO_2 a 10 bar de presión durante 0,5-24h, bajo las condiciones en thin-film con $L/S=0,3$ L/kg y 50°C de temperatura; en el proceso de slurry-phase $L/S=5$ L/kg y 100°C . De los dos procesos descritos, el slurry-phase es el más efectivo en cuanto a captación de CO_2 , puesto que en este proceso se favorece la solvatación de CO_2 en la fase acuosa, la disolución de fases reactivas desde la matriz de las escorias o evita la formación de capa de carbonatos precipitados en la superficie de partículas sin reaccionar.

La máxima carbonatación se obtiene a las 24h, pero en una hora se alcanza entre 46-82% del máximo en thin-film carbonatación, 60-73% en slurry-phase carbonatación. Se hace una estimación del consumo de energía y material en los dos procesos de carbonatación durante una hora y cuantifican en 1350, 1385 y 2200MJ/t CO_2 para BOF2, BOF1 y EAF vía slurry-phase, y 2100, 2230 y 2570 MJ/ t CO_2 para thin-film. Aunque las condiciones de slurry-phase sean más severas ($T=100^\circ\text{C}$), para rescatar CO_2 con estas escorias sale rentable desde el punto de vista energético. La desventaja que presenta la carbonatación de slurry-phase aplicado a escorias es la disposición final que se vaya a hacer de la fase acuosa utilizada en el proceso, pues puede contener elementos contaminantes derivados de la lixiviación de las escorias. Respecto a la transformación mineralógica en las escorias a través de la carbonatación afirman la formación de carbonatos y sílice amorfa, así como que desaparecen otros constituyentes, probablemente óxidos de Al y Fe. Para las escorias BOF, la calcita es la que prevalece entre las nuevas formaciones carbonatadas, aunque se observan carbonatos mixtos de Fe, Mg y Mn, dolomita y posiblemente ankerite, la formación de estas fases es más acusada por la vía slurry-phase. En las escorias de HAE, el único pico que aumenta considerablemente con la carbonatación es la calcita.

Bacocchi y otro [124] s después del trabajo de comparación de diferentes procesos de carbonatación directa por vía húmeda analizadas en el trabajo [123], estudian los efectos del proceso carbonatación thin-film en escorias de acero inoxidable. Carbonatan la escoria de EAF y AOD, trituradas a 105 μm con $L/S = 0,4$ L/kg, $T = 50^\circ\text{C}$, $t=1\text{h}$ $p\text{CO}_2= 3\text{bar}$ (EAFS) y 1bar (AODS), comparan antes y después de carbonatar la composición mineralógica, la capacidad de neutralización ácida de las escorias, así como la liberación de elementos mayoritarios y elementos traza contaminantes. Respecto a variaciones mineralógicas por carbonatación de EAFS destacan reducción las fases periclase, óxidos de Ca-Al, silicato dicalcico, akermanita y cuspidine, menos acusado la reducción de cuarzo y gehlenite. En las AODS se reduce la intensidad de silicatos dicalcicos y periclase, en menor medida magnetita y fluorite. Con la carbonatación se reduce el pH natural de material de 12,60 a 10,75 en EAFS, de 12,47 a 10,45 en las AODS. Para los dos tipos de escoria la curva de capacidad de neutralización ácida se ve modificada, en ambas curvas entre los valores

de pH 9-9,5 y 5,3-6,4 para EAFS y 8,5-9 y 5,9-6,5 para AODS, añadiendo ácido en cantidades considerables no baja el pH de las muestras. Asocian estas mesetas de las curvas a un sistema de buffer carbonato-bicarbonato. Comparando los resultados de lixiviación EN-12457-2 [28] de la muestra antes y después de carbonatar constatan que las emisiones de Ca, Al, Zn y Mo se reducen y las cantidades de Si, Mg (en menor medida), Cr y V aumentan en las muestras carbonatadas.

G. Costa y otros [125], utilizando los resultados de carbonatación del previo trabajo [123], modelan aspectos de lixiviación de escorias de BOF antes y después de carbonatar. Dos muestras de escoria BOF, una recién producida (BOF1) y otra después de aplicar la recuperación metálica apilada a la intemperie (BOF2), ambas trituradas por debajo de 2mm. Han sido carbonatadas por vía slurry-phase L/S = 5 L/kg; 100% CO₂; pCO₂= 10 bar; T = 100°C durante 4 horas con TMP<105 µm. Con la misma metodología utilizada en la publicación [124]. Llegan a concluir que la carbonatación afecta severamente la capacidad de neutralización ácida, baja el pH nativo de 11,86 a 9,61 BOF1 y de 12,36 a 10,08 para BOF2. Coinciden con el trabajo de [124], indicando que estas curvas presentan mesetas alrededor de dos intervalos de pH, las cuales son típicas de materiales carbonatados y relatan la presencia de sistemas de buffer carbonato-bicarbonato. Respecto a cantidades liberadas, ver Tabla 5.3. La cantidad de Ca, Na y K en las concentraciones de los lixiviados carbonatados baja, la liberación de Ca es por disolución, de Na y K por disponibilidad en el material. La liberación de Si aumenta con la carbonatación, siendo más acusada la diferencia en entornos ácidos pH<6.

Las escorias BOF después de carbonatar en entornos de pH < 6,5 la cantidad lixiviada de Mg baja respecto a las no tratadas. La lixiviación de Fe y Mn decrece en pHs>6. La cantidad de Al baja con entornos básicos. El Zn sube en entornos ácidos. No está claro cómo afecta la carbonatación en la lixiviación de Cr y V (* Tabla 5.3), se estima que en pH nativo la liberación aumenta con el tratamiento. En el caso de Mo (**Tabla 5.3), depende de las características del material más que el tratamiento, en pH nativo la escoria BOF1 tratada libera menos, ocurre lo contrario con BOF2.

Tabla 5.3: Tendencia de las concentraciones de elementos en los lixiviados de BOF carbonatado, * no está claro; ** depende de las características del material; Fuente [125].

	Ca	Si	Mg	Na	K	Fe	Mn	Al	Zn	Cr	Mo	V
Δ	-	+	-	-	-	+	+	-	+	+	**	+
pH		<6	<6,5			>6	>6	>10	>10	>10		>10

Del trabajo realizado por Santos y otros [115] sobre escorias BOF, realizando ensayos de lixiviación con una relación L/S=50l/kg agitando durante 24h, antes y después de carbonatar el material, se concluye que independientemente del tamaño de partícula, la basicidad de la escoria baja después del proceso de carbonatación. En la bajada de pH, más que el tamaño de partícula influye el grado de carbonatación, que a su vez está condicionada por la cantidad de cal libre presente en la muestra, superficie específica y tiempo de reacción. Baja el pH de la muestra inicial 12,4-12,6 a 11,6-11,7 después de carbonatar durante 6h a alta temperatura 700°C. Respecto a la liberación de metales pesados, con la carbonatación se tiene reducción de lixiviación para los metales de Bario, cobalto y níquel. En cambio, la cantidad de cromo y vanadio que lixivía el material carbonatado aumenta.

Ko y otros [80], carbonatan el material en un reactor rotativo variando temperatura entre 25-250°C, pureza de CO₂ entre 0-40% y humedad relativa entre 0-80%. Se alcanza la mayor bajada de pH en las condiciones 40%CO₂, 200°C y 60% HR. A temperatura y/o humedad más alta, el pH no baja tanto, pasa de 12,3 a 10,8 en la fracción más fina 3,5/7mm. Relacionan la bajada de pH con la disminución de liberación, conversión, carbonatación de la cal libre. Recalcan la importancia del tamaño de partícula, tanto en la alta basicidad inicial del material original, como la influencia que tiene en el grado de carbonatación que se consigue por el proceso. A menos tamaño de partícula, mayor contenido de cal libre y mayor superficie específica, ambos factores favorecen la carbonatación y consecuente la bajada del pH.

5.3.5 Ensayos de lixiviación

La necesidad de evaluar el impacto ambiental que supone la gestión de un material o residuo, requiere de métodos eficaces que cuantifiquen el impacto ambiental real a corto y largo plazo, en cada fase a lo largo de la vida útil del material. En referencia al impacto ambiental provocado por la lixiviación, al no ser viable la medición continua de los lixiviados a escala real, los resultados de ensayos de lixiviación deben proveer suficiente información del verdadero impacto que supone la utilización del material en cada escenario específico. Esto es, los ensayos de lixiviación deben de ser capaces de proveer una visión de la lixiviación a corto y largo plazo, además de dar información para la interpolación o extrapolación de los resultados a periodos de lixiviación diferentes a los estipulados en los ensayos [103].

Como ya se ha mencionado en un apartado anterior, hay diferentes mecanismos que controlan la lixiviación en cada tipo de material, además de los factores que influyen en la misma. La finalidad de los ensayos de lixiviación es simular el proceso de lixiviación, de un determinado material bajo condiciones específicas a lo largo del tiempo. Los ensayos de lixiviación para alcanzar su objetivo deben considerar todos los parámetros que afectan. Como la variabilidad de los parámetros a tener en cuenta es muy amplia, los actuales ensayos de lixiviación tienen en cuenta los más relevantes, como son:

- pH de lixiviación, que es combinación del pH del lixivante y la capacidad neutralizadora del material.
- Tamaño de partícula o área expuesta al contacto con el lixivante. El trabajo de Zandi M y otros [128] deja constancia de la necesidad de mayor precisión en la definición de la preparación de la muestra en los ensayos EN 12457-2 [28]. En el trabajo mencionado [128] se comprueba mediante la realización de este ensayo para el mismo material en dos diferentes laboratorios, que los resultados de las concentraciones de elementos contaminantes en los lixiviados difieren entre los dos laboratorios, tal es así que uno de los laboratorios lo clasifica como inerte, en cambio el otro lo clasificaba como peligroso. El trabajo concluye en que la diferencia en la distribución del tamaño de partícula en la muestra es la causa de la diferencia en resultados. En el laboratorio que clasifica el material como inerte, se discrimina la fracción fina (20%; < 500µm) de la muestra original.
- Composición del lixivante.

- Relación entre el volumen de lixiviante y la masa de material (L/S, expresada normalmente en l/kg).
- Tiempo de contacto entre el líquido y el sólido.

Por otro lado, el modo de operación puede ser en continuo (el líquido fluye constantemente a través del sólido o del recipiente que lo contiene) o en discontinuo (batch, el líquido y el sólido permanecen en contacto un tiempo determinado en un sistema cerrado).

Asimismo, la relación líquido sólido final se puede alcanzar en una o varias etapas, siendo en este caso la cantidad lixiviada total la suma acumulativa de la cantidad lixiviada en cada una de las etapas.

Dependiendo de los parámetros y del modo de operación, los ensayos se pueden clasificar en dos categorías:

- Ensayos en los que se alcanza la condición de equilibrio químico. Miden la lixiviación asociada a unas condiciones químicas específicas.
- Ensayos en los que no se alcanza la condición de equilibrio. En este caso la velocidad de transferencia de masa domina la lixiviación. Ésta depende de las características químicas y físicas intrínsecas del material.

Es fundamental destacar que las concentraciones determinadas en un lixiviado que se ha obtenido mediante un ensayo de lixiviación, en general no se pueden relacionar directamente con el impacto que dicho material, pero estos resultados junto a otros estudios deben proporcionar información suficiente para adoptar decisiones respecto a su uso en una escala temporal. La extrapolación de los resultados obtenidos en un ensayo de lixiviación a un escenario específico o a una escala temporal determinada se realiza mediante la aplicación de modelos hidrogeológicos más o menos complejos.

Para mayor eficiencia, se jerarquizan los ensayos de lixiviación por tipología de material (monolítico, granular), para así clasificar los ensayos como de caracterización del material, de conformidad, y de verificación “in-situ”. De esta forma, una combinación de test de caracterización del comportamiento del material, junto a otros más simples de conformidad para verificar el cumplimiento de requisitos regulados en función del escenario de aplicación o con propósitos de control de calidad, proveen suficiente información del comportamiento del material y además disminuye el número y la complejidad de los ensayos a realizar en cada material específico [106].

5.3.5.1 Ensayo de lixiviación de Caracterización

El objetivo de este tipo de ensayos es la caracterización básica del comportamiento de lixiviación del material. Los datos obtenidos permiten la identificación de los mecanismos dominantes y la determinación del rango esperado de lixiviación en aplicaciones específicas. Esto posibilita la definición de categorías de materiales en los que los mecanismos que controlan la lixiviación son comunes. La información de los resultados puede ser utilizado para:

- Juzgar si un material cumple con los criterios del escenario de aplicación.
- Da una visión de los mecanismos de liberación en una variedad de condiciones y escenarios de aplicación.

- Se puede llegar a caracterizar la potencial variabilidad de los valores obtenidos, por repetición de los ensayos. El conocimiento de los factores químicos y físicos propios del material que afectan a la liberación de contaminantes pueden orientar en la causa de la dispersión de los resultados en este tipo de ensayos, y éste es clave para los productores del material en cuestión.
- Caracterizar el rango (máximo y mínimo) esperado de liberación bajo condiciones de específicas de aplicación.
- Caracterización del material con proposiciones de mejora de calidad. Los ensayos de caracterización interpretados teniendo en cuenta los mecanismos de liberación, pueden dar a conocer cuál es la propiedad del material que puede ser alterada o mejorada para alcanzar los objetivos de mejora.
- Caracterizar la relación existente entre este tipo de ensayos y los ensayos de conformidad.

A partir del trabajo de armonización desarrollado por el Comité Técnico de caracterización de residuos de la Unión Europea (CEN/TC 292), se establecen tres tipos de ensayos de caracterización:

5.3.5.1.1 Ensayos de dependencia de pH

La prueba consiste en obtener lixiviados paralelos de un material con una relación L/S de 10 l/kg durante 48 horas en una serie de valores predefinidos de pH. El rango de valores de pH a abarcar está comprendido entre 4 y 12 ambos inclusive y la diferencia entre dos valores de pH consecutivos no puede sobrepasar de 1,5. Existen dos modos de operación para estos ensayos, con adición inicial de ácido o base (CEN/TS 14429:2005 [129]), o con control continuo del pH (CEN/TS 14997 [130]).

Al ser el pH uno de los parámetros más influyentes en la lixiviación, estos ensayos son fundamentales para la comprensión del comportamiento químico del contaminante. Son de aplicación en cualquier tipo de material. La información puede utilizarse para:

- Identificación de la sensibilidad de la lixiviación a pequeños cambios de pH.
- Proporciona información en condiciones de pH impuestas por influencias externas.
- Base para la comparación de las pruebas internacionales de lixiviación.
- Base para la modelización de especiación geoquímica.
- Proporciona información sobre capacidad de neutralización de ácido/base.
- Comparación mutua de diferentes materiales para evaluar similitudes en el comportamiento de lixiviación.
- Reconocimiento de factores de control en la liberación.

5.3.5.1.2 Ensayo de columna o percolación

En este ensayo un flujo ascendente se hace pasar a través de un material granular (tamaño de partícula < 4mm) compactado en una columna de dimensiones fijadas. La lixiviación se lleva a cabo con agua desionizada a su pH natural (entre 5 y 7,5) de manera que el material impone su pH a la solución lixiviada. Se recogen siete fracciones de eluato hasta una L/S total acumulativa de 10 l/kg. Las relaciones de L/S de los diferentes lixiviados son: dos a 0,1 l/kg, una de 0,3 l/kg, 0,5 l/kg, 1 l/kg, 3 l/kg y 5 l/kg. El ensayo es practicable en muchos materiales granulares, con excepción de aquellos con baja permeabilidad, como

pueden ser los suelos arcillosos, sedimentaciones o material granular estabilizado. En Europa la norma estandarizada para los residuos es BS EN 14405:2017 *Characterization of waste. Leaching behaviour test. Up-flow percolation test (under specified conditions)* [29]. La información obtenida permite:

- Identificación del control de solubilidad frente al lavado.
- Indicación de las concentraciones en el agua de los poros del material, dato de interés para los lixiviados de campo de baja relación L/S.
- Equilibrio local establecido muy rápidamente
- Base para la modelización de especiación geoquímica
- Permite la comparación con datos de campo y con lisímetros, siempre y cuando las relaciones de L/S de las diferentes fracciones se puedan obtener en tales mediciones.
- Posibilita la proyección del comportamiento a largo plazo.

5.3.5.1.3 Ensayo de difusión o monolítico

El objetivo de este experimento es determinar la liberación de constituyentes inorgánicos, en función del tiempo, de los residuos monolíticos cuando se ponen en contacto con un lixiviante (agua desmineralizada). El volumen de lixiviación utilizado en la prueba está determinado por la relación líquido área de superficie (relación L/A expresada en ml/cm²), a una temperatura específica y renovada a intervalos predefinidos. Es de aplicación en materiales monolíticos. La norma vigente en Europa para residuos es CEN/TS 15863:2012 *Characterization of waste through the dynamic monolithic leaching test with periodic leachant renewal, under fixed test conditions* [131]. Existe una versión de este ensayo para materiales granulares con comportamiento monolítico bajo escenario de estudio, como pueden ser los suelos arcillosos o sedimentaciones, denominado The Compacted Granular Leach Test (CGLT) y recogido en el Anexo 1 de la norma estandarizada para materiales monolíticos de construcción, CEN/TS 16637-2 *Construction products - Assessment of release of dangerous substances - Part 2: Horizontal dynamic surface leaching test* [132]. Los resultados se expresan en mg/m². Las ventajas de este tipo de ensayos son:

- Relevante para los materiales con carácter monolítico (materiales duraderos) o materiales que se comportan como monolito (suelo de baja permeabilidad y de los sedimentos).
- Identificación de la solubilidad en comparación con la lixiviación dinámica posible.
- Aislamiento de los efectos del lavado de la superficie.
- La cuantificación de los parámetros intrínsecos de liberación.
- Establece las bases para la modelización reactiva y del transporte.
- Es posible la proyección del comportamiento a largo plazo.

Ensayo de lixiviación de Conformidad

Los ensayos de cumplimiento tienen la finalidad de comprobar si un material (aún) cumple con las regulaciones o con el comportamiento de un material o un grupo de materiales de referencia. Este tipo de ensayos se caracteriza por su simplicidad y rapidez, lo cual implica ventajas prácticas y financieras. Una vez que el comportamiento de liberación del material ha sido evaluado por los ensayos de caracterización, es suficiente comprobar que el material aún sigue cumpliendo este comportamiento mediante este tipo de test.

Entre ellos destacan los pertenecientes a la serie UNE EN 12457/1-4 [28], *Granular waste compliance leaching test*. En estos ensayos el material granular se expone a un lixiviante, agua desionizada sin ajuste de pH, durante un periodo de tiempo necesario (24h) para establecer el equilibrio. Los parámetros fijados para los diferentes ensayos de la serie se recogen en la siguiente Tabla 5.4.

Tabla 5.4: Características de la serie EN 12457/1-4.

Ensayo	Peso (g)	Tamaño partícula (mm)	L/S (l/kg)	Tiempo (h)
EN 12457 -1	175	<4	2	24
EN 12457 -2	90	<4	10	24
EN 12457 -3	175	<4	2/8	6 +18
EN 12457 -4	90	<10	10	24

Existe una versión reducida en tiempo del ensayo CEN/TC 292/WG2 Monolith compliance leaching test (3 días), para realizar las pruebas de control de cumplimiento en materiales con comportamiento monolítico.

5.4 Materiales

En este apartado de la tesis, se evalúan las propiedades características de lixiviación de una escoria negra de acería de horno arco eléctrico, identificada anteriormente como KOS. Para ver la influencia que tiene el envejecido natural y la carbonatación del material en lo relacionado a la lixiviación, se realizan ensayos de lixiviación sobre el material fresco, KOS t0; material envejecido en bidones durante 18 meses, KOS t18; material carbonatado con gas CO₂ en cámara hermética, CKOS t18; y KOS t18 HC que es el producto final, o el material obtenido después de ensayar una muestra de KOS t18 en columnas de percolación utilizando como lixiviante agua con CO₂. En el subapartado de metodología de carbonatación se explica la carbonatación del material, esto es, cómo se obtienen CKOS t18 y KOS t18 HC.

Por otro lado, el material marcado KOS intemperie se refiere al material KOS t18 expuesto a la intemperie. El 23 de marzo del 2016, 122 kg de KOS t18 se colocan en una cubeta expuesta a la intemperie por la parte superior. Las dimensiones de la superficie expuesta son 0,60x0,90 m². El material ha sido colocado después de haber estado almacenado en bidones plásticos durante 18 meses, con la correspondiente humedad de 2,1%.

Se han tomado diferentes fracciones de lixiviados de esa muestra KOS intemperie, y la Tabla 5.5 y Tabla 5.6 recogen los parámetros (precipitación, temperatura máxima y mínima mensual) del periodo analizado, indicar que no se le ha añadido más agua que la lluvia.

Tabla 5.5: Pluviometría, y litros acumulados sobre la superficie del material expuesto a la intemperie, los datos de precipitación del Servei Meteorològic de Catalunya, [133]

	mm/m ²	I en cubeta	I acumulados totales	I acumulados parciales	L/S parcial	L/S acumulado
Enero	1,1	0,594				
Febrero	39,90	21,55				
Marzo	44,20	23,87				
Abril	68,70	37,10				
Mayo	28,70	15,50	47,26	47,26	0,39	0,39
Junio	19,40	10,48				
Julio	16,90	9,13				
Agosto	17,60	9,50				
Septiembre	95,70	51,68				
Octubre	75,80	40,93	143,50	96,24	0,79	1,18
Noviembre	38,50	20,79	163,31	19,81	0,16	1,34
Diciembre	34,30	18,52				

Tabla 5.6: Temperatura media máxima y mínima registrada en el observatorio de Fabra, comarca Barcelonés. Fuente: Servei Meteorològic de Catalunya [133]

	Tª media máxima, °C	Tª media mínima, °C
Enero	14,2	7,3
Febrero	15,6	6,9
Marzo	15,6	6,5
Abril	17,8	9,3
Mayo	21	11,8
Junio	26,5	16,7
Julio	29,6	20,1
Agosto	29,2	19,8
Septiembre	27	17,7
Octubre	20,1	14,1
Noviembre	16	9,3
Diciembre	14,4	8,6

5.5 Metodología

5.5.1 Contenido total de elementos

5.5.1.1 Determinación de elementos después de ataque por agua regia

Se ha realizado el ensayo de ataque de agua regia según norma ISO/CD 11466 [134], por duplicado para la muestra inicial KOS t0.

En este ensayo 3g de la muestra son atacadas con 2ml de HCl y 7 ml de HNO₃ concentrado. Se deja enfriar a temperatura ambiente no menos de 16h. A posteriori, la solución se calienta

a reflujo (130°C) durante al menos 2h. A posteriori, se clarifica la solución mediante adición de HNO₃ 0,5M hasta 100ml.

La solución se analiza por la técnica de ICP-OES. Se han analizado los elementos mayoritarios (Fe, Ca, Si, Al, Mg y Mn) y minoritarios (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn).

5.5.1.2 Determinación de azufre y sulfatos

Para conocer el contenido de azufre total, sulfatos solubles en ácido y agua, se han seguido los correspondientes métodos recogidos en la norma UNE EN 1744-1 [17]. Se han hecho los ensayos por duplicado.

El contenido total de sulfatos solubles en ácido se realiza mediante la técnica conocida por el nombre Gravimetría. El procedimiento consiste en disolver la muestra con agua destilada y en medio ácido (ácido clorhídrico concentrado 40 ml), se calienta moderadamente para facilitar la disolución de los iones. A posteriori se filtra la disolución y se hace precipitar los iones de sulfato con cloruro de bario (la única sal de bario insoluble en medio ácido es el sulfato de bario). Se filtra con papel sin cenizas y se calcina. El contenido de iones sulfato se expresa como porcentaje en masa de árido.

5.5.1.3 Determinación de cloruros

Para el cálculo del contenido total de cloruros en los materiales, se ha utilizado la técnica de potenciometría.

Consiste en atacar la muestra con ácido nítrico y calor. Se filtra la disolución y se diluye para la valorización de las concentraciones de cloruros. Esto se hace mediante un titrador y se analiza potenciométricamente la disolución. El reactivo que se utiliza es el nitrato de plata.

Los resultados se dan en porcentaje de cloruros sobre peso de la muestra.

5.5.2 Ensayo de conformidad

Éste ensayo se ha realizado según la norma UNE-EN 12457-2 [28], ensayo en una etapa con una proporción líquido a sólido de 10 l/kg para materiales con el tamaño de partícula por debajo de 4mm. Los ensayos se han hecho por triplicado junto al blanco.

En este ensayo, se colocan 90g de material seco junto a 900ml de agua Mili-Q, siendo así la relación líquido sólido entre lixiviante y material, L/S, de 10. Luego se coloca en el girabotellas (10 rpm), y se deja girando durante 24 horas. Una vez pasadas las 24 h, se deja reposar hasta que los sólidos suspendidos se asienten (15 ± 5 min) y se filtra el lixiviado mediante una bomba de vacío.

El filtrado se guarda en dos botes de 100 ml, uno para medir el pH y la conductividad, y para el análisis de los aniones F⁻, Cl⁻ y SO₄⁻² con el HPLC, y el otro para el análisis con equipos ICP-OES e ICP-MS (acidificando al 1% con HNO₃) donde se analizan las concentraciones de elementos mayoritarios (Fe, Ca, Si, Al, Mg y Mn) y minoritarios (As,

Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn). Ambos botes se conservan en la nevera hasta el día de análisis químico.

Tabla 5.7: Relación de elementos analizados en los lixiviados de las muestras

	KOS t0 <4mm	KOS t0 0-25mm	KOS t18 <4mm	KOS t18 0-25mm	CKOS t18 <4mm	CKOS t18 0_25mm
As	*	*				
Ba	*	*	*	*	*	*
Cd	*	*				
Cl ⁻	*	*	*	*	*	*
Cr	*	*	*	*	*	*
Cu	*	*	*	*	*	*
F ⁻	*	*	*	*	*	*
Hg	*	*				
Mo	*	*	*	*	*	*
Ni	*	*				
Pb	*	*				
Sb	*	*				
Se	*	*				
SO ₄ ⁻²	*	*	*	*	*	*
Zn	*	*	*	*	*	*
Al	*	*	*	*	*	*
Ca	*	*	*	*	*	*
Fe	*	*				
Mg	*	*	*	*	*	*
Mn	*	*	*	*	*	*
Si	*	*	*	*	*	*

Como se ha mencionado, por cada muestra se han ensayado tres réplicas, se mostrarán los promedios junto a las desviaciones estándares de los resultados.

5.5.3 Ensayo de Percolación

Este tipo de ensayos de lixiviación son útiles para la caracterización del comportamiento de lixiviación de materiales granulares.

Estos ensayos de lixiviación se han realizado siguiendo las indicaciones de la norma BS EN 14405:2017 [29].

El principio del ensayo se basa en hacer pasar un flujo ascendente y continuo de agua destilada a través del material compactado en columnas. A lo largo del ensayo se recogen

7 fracciones de lixiviados, la Tabla 5.8 muestra las cantidades que se deben recoger en cada fracción.

Tabla 5.8: Volumen de eluato de las diferentes fracciones, Mo porción de masa seca en la muestra

Fracción	Volumen fracción	Relación L/S acumulada
1	$(0,1+0,02)*M_0$	0,1+0,02
2	$(0,1+0,02)*M_0$	0,2+0,04
3	$(0,3+0,05)*M_0$	0,5+0,09
4	$(0,5+0,1)*M_0$	1+0,19
5	$(1+0,2)*M_0$	2+0,39
6	$(3+0,2)*M_0$	5+0,59
7	$(5+0,2)*M_0$	10+0,79

Donde M_0 es la porción de masa seca colocada en la columna.

La norma exige que el tamaño máximo de partícula esté por debajo de 4mm. En el caso de los ensayos llevados a cabo para el estudio de este trabajo, el material se ha ensayado tal cual llegaba, esto es sin machacar y ensayando submuestras representativas, esto es con la granulometría original.

Las columnas utilizadas han sido de diámetro interno de 10 cm. La velocidad del flujo de agua, ha sido ajustada según indica la norma, esto es, con una velocidad lineal de 15 cm/día de agua al día. Bajo esta premisa de velocidad de flujo se ha bombeado agua destilada a 49 ml/h.

Los diferentes lixiviados recogidos se guardan en dos botes de 100 ml, uno será para medir el pH y la Conductividad y para el análisis con el HPLC de los aniones F^- , Cl^- y SO_4^{2-} , y el otro para el análisis con equipos ICP-OES e ICP-MS (acidificado con 1 ml de HNO_3 , concentración de 1%), donde se analizan las concentraciones de elementos mayoritarios (Fe, Ca, Si, Al, Mg y Mn) y minoritarios (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn). Ambos botes se conservan en la nevera hasta el día de análisis químicos.

Tabla 5.9: Relación de elementos analizados en los lixiviados de percolación de las muestras

	KOS t0	KOS t18	CKOS t18	KOS t18 HC
As	*			
Ba	*	*	*	*
Cd	*			
Cl^-	*	*	*	*
Cr	*	*	*	*
Cu	*	*	*	*
F^-	*	*	*	*
Hg	*			
Mo	*	*	*	*
Ni	*			
Pb	*			
Sb	*			
Se	*			

SO ₄ ²⁻	*	*	*	*
Zn	*	*	*	*
Al	*	*	*	*
Ca	*	*	*	*
Fe	*			
Mg	*	*	*	*
Mn	*	*	*	*
Si	*	*	*	*

De la muestra inicial, KOS t0, se han ensayado tres réplicas, en cambio en las muestras de KOS t18, KOS t18 carbonatado sin trituración de material, CKOS t18, y KOS t18 ensayada mediante agua carbonatada en el ensayo de percolación, KOS t18 HC, se han realizado dos ensayos de percolación por muestra.

La Tabla 5.9 recoge la relación de elementos analizados en las diferentes muestras ensayadas en percolación. En la muestra KOS t0, se analizaron 21 elementos, 15 requeridos por el decreto 32/2009 de valorización de escorias en Catalunya, [135], y Al, Ca, Fe, Mg, Mn y Si como elementos mayoritarios, para analizar su mecanismo de liberación principal mediante los ensayos de percolación. Los elementos As, Cd, Hg, Ni, Pb, Sb, Se y Fe no se han analizado en los lixiviados obtenidos en la segunda tanda de realización de ensayos, esto es en las muestras KOS t18, CKOS t18 y KOS t18 HC.

5.5.4 Ensayo de Dependencia pH

Este ensayo se ha realizado según el Method 1313 [30] de la entidad United States Environmental Protection Agency, utilizando muestras de KOS t0, KOS t18 y CKOS t18 < 2mm.

El principio de este ensayo trata de obtener los lixiviados de una muestra a diferentes valores de pH, manteniendo la relación líquido sólido, L/S, igual a diez. El rango de pH que abarca el ensayo va desde 13 a 2; al final del ensayo cada lixiviado debe tener un determinado valor de pH, de forma que se alcancen lixiviados con los siguientes pH: 13.0±0.5; 12.0±0.5; 10.5±0.5; 9.0±0.5; 8.0±0.5; 7.0±0.5; 5.5±0.5; 4.0±0.5; 2.0±0.5. Además, se debe proveer el lixiviado natural, esto es con agua neutra. Con el objetivo de al final del ensayo obtener un pH determinado del lixiviado, el lixivante (agua mili Q) o bien se acidifica con HNO₃ (2M), o se le añade K(OH) ((1M) para hacer subir el pH del lixiviado. La adición, se hace al inicio del ensayo.

Para la obtención de los diferentes eluatos se pone el material junto al lixivante, y se deja agitando en el gira-botellas durante el periodo que marca la norma, determinada en función de la cantidad de material seco colocado.

Con este ensayo, también se obtiene información sobre la capacidad neutralizadora de pH del material. Esta información se obtiene de la cantidad de adición de ácido o base que se hace para obtener los pH marcados, de esta forma se obtiene una curva de las cantidades requeridas en función del pH final del lixiviado.

5.5.5 Carbonatación

5.5.5.1 Carbonatación en cámara climática con gas CO_2 puro

Las condiciones de carbonatación, del material estudiado, en cámara climática han sido las siguientes. Primero, el material seco se humedece con un pulverizador de agua hasta alcanzar la humedad de absorción, 1,1% en peso. Se mantiene la humedad relativa en el interior de la cámara por encima de 75% de HR mediante la colocación de una solución saturada de NaCl. La temperatura se mantiene en un valor de $28 \pm 2^\circ C$ durante todo el proceso. Durante el periodo de carbonatación se inyecta a la cámara CO_2 desde un cilindro industrial de CO_2 puro. La Figura 5.13 muestra la instalación de carbonatación.

Se han carbonatado tres diferentes fracciones a saber: (i) el todo uno (KOS t18 0/25mm), se ha denominado el producto carbonatado como CKOS t18 0/25mm, y ha sido ensayada según el ensayo de lixiviación en columna con flujo ascendente, y dos submuestras trituradas, (ii) una por debajo de 4mm, CKOS t18 < 4mm, para ensayar a conformidad, y (iii) otra por debajo de 2mm, CKOS t18 < 2mm, para realizar el ensayo de dependencia pH. La Tabla 5.10 recoge la nomenclatura de las muestras carbonatas, así como las fechas de inicio y final. En el caso del material todo uno, CKOS t18 0_25mm, estuvo 39 días saturado de CO_2 , CKOS t18 < 4mm y CKOS t18 < 2mm 58 días.

Tabla 5.10: Submuestras de KOS t18 carbonatadas con CO_2 en forma de gas

Material	Cantidad (g)	Fecha Inicio	Fecha Final	Ensayo
CKOS t18 < 4mm	350	18/04/2016 16:15	14/06/2016	UNE-EN 12457-2
CKOS t18 < 2mm	1100	18/04/2016 16:15	15/06/2016	Dependencia pH
CKOS t18 0/25mm	9600	18/04/2016 16:15	15/06/2016	Percolación

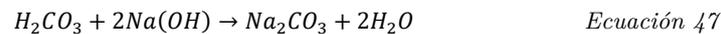


Figura 5.13: Cámara hermética con saturación de CO_2 , temperatura alrededor de $40^\circ C$, y humedad relativa HR 75%.

5.5.5.2 Carbonatación en columnas de percolación con agua carbonatada como lixivante

Se ha realizado el ensayo de percolación con agua carbonatada sobre el material KOS t18, con el objetivo de simular el impacto que tiene la lluvia ácida carbonatada y comparar los resultados de este ensayo de lixiviación con aquellos realizados sobre el material carbonatado mediante CO₂ en forma de gas. Se ha seguido el procedimiento explicado en el artículo de Gurtubay y otros [74].

Para estudiar la carbonatación del material mediante agua ácida, se ha realizado el propio ensayo de percolación según norma BS EN 14405:20017 [29] variando algunos parámetros: Se ha utilizado agua destilada carbonatada al máximo en el laboratorio. Para ello, se burbujea CO₂ puro en el recipiente de agua destilada durante 10 minutos aproximadamente. Esta operación se realizó varias veces durante diferentes días antes de comenzar el ensayo de percolación. Después de cada adición de CO₂ al agua, se hacía una valoración del contenido de CO₂ utilizando Na(OH). Teniendo en cuenta la siguiente ecuación balanceada, ver Ecuación 47.



Se ha valorado la solución de agua destilada con CO₂ utilizando 0,1M Na(OH), y el contenido de CO₂ en la solución ha sido de 219,21 mg CO₂/L.

Se han realizado dos réplicas, utilizando columnas de 10cm de diámetro interior, donde se han empaquetado 1kg de KOS t18 0/25mm en cada columna, siguiendo las pautas de compactación de la norma. Esta cantidad de material, genera una altura de probeta de 10cm en la columna, esto es una variación en relación a la norma que exige una altura de 30 cm.

La norma exige que la velocidad del lixivante esté alrededor de 15 cm lineales por día, para garantizar el equilibrio local en todo punto de la columna a lo largo del ensayo. En este caso, para garantizar el equilibrio con lixivante ácido, se ha bajado la velocidad de flujo lineal a 3cm/día, que en columnas de 10 cm de interior supone una velocidad de 10ml/h de la bomba peristáltica. Por otro lado, con la misma premisa de garantizar el equilibrio, al inicio del ensayo se dejan 7 días las columnas saturadas con agua acidificada con CO₂, donde la norma aconseja al menos 3 días de saturación. A esta baja velocidad de flujo de lixivante, la realización del ensayo ha tomado 52 días, desde la carga inicial de las columnas hasta recoger la última fracción.

Iniciado el ensayo, se han recogido las consecutivas siete fracciones de relaciones L/S marcadas por la norma, y se han enviado analizar los lixiviados.

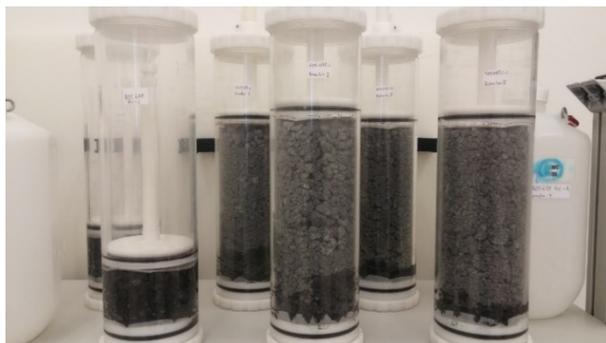


Figura 5.14: Columnas de percolación: Las dos de la izquierda de KOS t18 HC: 1kg de material, altura de 10 cm, velocidad lineal 3cm/día con lixiviante agua destilada con CO₂, 185mg CO₂/l.

5.6 Resultados y Discusión

5.6.1 Composición química; Contenido total

La Tabla 5.11 recoge los resultados de contenido total de contaminantes.

Tabla 5.11: Resultados de contenido total de elementos en las muestras KOS. Valores de los NGR (Niveles Genéricos de Referencia) para metales y metaloides y protección de la salud humana aplicables en Cataluña

Elemento	Cantidad liberada en mg/kg				NGR*
	KOS t0-1	KOS t0-2	Promedio	Desv. Est.	
As	6,43	6,20	6,32	0,16	30,00
Cr	2244,76	2597,17	2420,97	249,19	400(Cr III);1(Cr VI)
Cu	180,67	191,69	186,18	7,79	90,00
Mo	23,97	25,25	24,61	0,91	3,50
Ni	25,08	29,28	27,18	2,97	45,00
Pb	8,46	8,43	8,45	0,02	60,00
Se	<LD	<LD	<LD	--	0,70
Cd	<LD	<LD	<LD	--	2,50
Hg	0,71	<LD	<LD	0,50	2,00
Sb	1,23	1,32	1,27	0,06	6,00
Ba	1990,98	2069,15	2030,07	55,27	500,00
Zn	386,36	404,59	395,47	12,89	170,00
Fe	250485,04	259088,48	254786,76	6083,55	NE
Ca	163658,03	168769,31	166213,67	3614,22	NE
Si	327,24	284,04	305,64	30,55	NE
Mg	20699,95	21451,01	21075,48	531,08	NE
Mn	38189,85	39477,55	38833,70	910,54	NE
Al	39941,93	40600,95	40271,44	465,99	NE

*NGR: Niveles Genéricos de Referencia, NGR, para metales y metaloides y protección de la salud humana para suelos de Otros usos, aplicables en Cataluña.

En la digestión total que se hace en el método del ataque por agua regia, se disuelven 3gr de material en 100ml de disolución, por lo tanto, la relación entre líquido y sólido, L/S, es igual a 33,33 l/kg.

Se han analizado los contenidos totales de 18 elementos en el material KOS, siendo estos: Arsénico, Cromo, Cobre, Molibdeno, Níquel, Plomo, Selenio, Zinc, Cadmio, Mercurio, Antimonio, Bario, Hierro, Calcio, Silicio, Magnesio, Manganeso y Aluminio.

Además, se han determinado los contenidos de los elementos mayoritarios (Fe, Ca, Si, Mg, Mn y Al), con el objetivo de conocer el rango máximo donde se puedan mover los contenidos de los mismos en los lixiviados del material.

La cantidad de Se y Cd en la digestión total del material KOS, está por debajo de límite de detección fiable del equipo. Por otro lado, los resultados de contenido de mercurio en el material tampoco son fiables, puesto que una réplica presenta resultados por debajo del límite de detección, y la otra por debajo de 0,683% del rango entre los límites detectables. Por lo tanto, teniendo en cuenta esta incertidumbre, se ha considerado que el contenido de mercurio está por debajo del límite de detección de los equipos utilizados.

Se han comparado los resultados de contenido total de metales pesados en KOS, con los Niveles Genéricos de Referencia, NGR, que se utilizan para la evaluación de la contaminación del suelo aplicables en Cataluña, ver Tabla 5.11. Estos valores genéricos se diferencian entre suelos de uso Industrial, Urbano y Otros usos. Los valores de Otros usos son los más bajos permitidos para la protección de la salud humana. Los contenidos totales de Cr, Cu, Mo, Zn y Ba sobrepasan estos valores límites. Los valores de Cu y Zn están por debajo de sus respectivos valores (310, 650mg/kg) para uso Urbano, el Molibdeno está por debajo del valor exigido (7mg/kg) a suelo Industrial, y los valores de Cr y Ba sobrepasan todos los valores, 1000 mg/kg Cr(III) y Ba para uso Industrial.

Tabla 5.12: Resultados de FRX expresados en elementos

Elemento	Cantidad de elemento en %		
	Promedio	Desv. Est.	C.V.
O	34,25	0,21	0,01
Fe	28,02	0,74	0,03
Ca	17,38	0,49	0,03
Si	5,49	0,21	0,04
Al	4,84	0,14	0,03
Mn	4,26	0,16	0,04
Mg	2,47	0,25	0,10
Cr	1,98	0,16	0,08
Ti	0,43	0,05	0,12
Ba	0,24	0,19	0,79
Na	0,04	0,10	2,45
P	0,19	0,01	0,08
S	0,21	0,13	0,63
Sr	0,06	0,01	0,09
Zn	0,03	0,04	1,23
Zr	0,03	0,00	0,14

Nb	0,01	0,01	1,15
W	0,04	0,11	2,45

De los resultados de ataque por agua regia expresados en porcentaje (%), comentar que la suma de todos los contenidos es 52,69%. Comparando estos resultados con los obtenidos por la técnica de análisis de fluorescencia de rayos X en polvo, FRX, se tiene que salvo en el caso del Cromo y Zinc, los contenidos de los elementos mayoritarios mediante ambos métodos no son muy dispares, esto es, para los elementos Fe, Ca y Mn la diferencia está por debajo del 10%, en el caso de Al, Mg y Ba la diferencia está entre 14,5 y 17%; la diferencia entre ambas técnicas del contenido de Zn ronda alrededor de 33%, en cambio en el caso del cromo está diferencia está en 87%, aunque ya se conoce que los contenidos de cromo por la técnica de FRX no son muy fiables.

Tabla 5.13: Resultados de contenidos totales de elementos mediante FRX en polvo y Ataque por agua regia, expresados en %

Elemento	Cantidad de elemento (%)	
	% FRX	% AAR
Fe	28,02	25,48
Ca	17,38	16,62
Al	4,84	4,02
Mn	4,26	3,88
Mg	2,47	2,11
Cr	1,98	0,24
Ba	0,24	0,20
Zn	0,03	0,04

5.6.1.1 Contenido de azufre y sulfatos

La Tabla 5.14 muestra los contenidos totales de azufre y sulfatos solubles en ácido obtenidos según el ensayo de la norma UNE-EN 1744-1 [17].

Tabla 5.14: Resultados de azufre total y sulfatos solubles en ácido

	Azufre total		Sulfatos solubles en ácido	
	%S	Desv. Est.	%SO ₃	Desv. Est.
KOS t0	0,0376	0,0028	0,0385	0,0072
KOS t18	0,0193	0,0028	0,021	0,0116

No se ha analizado el contenido de azufre y sulfatos solubles en ácido en la muestra carbonatada CKOS t18, ya que esta última muestra es una muestra representativa de KOS t18 carbonatada en cámara climática con CO₂ puro, y se ha supuesto que el proceso de carbonatación no ha influido en el contenido de los mismos.

5.6.1.2 Contenido de cloruros

La Tabla 5.15 muestra los contenidos totales de cloruros

Tabla 5.15: Resultados de cloruros totales

	%Cl ⁻	Desv. Est.
KOS t0	<0,05	0,0028
KOS t18	<0,01	0,0028

5.6.2 Ensayo de Conformidad UNE EN 12457-2

La Tabla 5.16 recoge los resultados de pH y conductividad obtenidos del análisis de los lixiviados.

Tabla 5.16: Resultados de pH y conductividad (mS/cm) de los lixiviados de UNE-EN 12457-2 [28]

	pH		Conductividad	
	Promedio	Desv. Est	mS/cm	Desv. Est.
KOS t0 <4mm	11,32	0,03	0,575	0,012
KOS t0 0_25mm	11,30	0,07	0,545	0,073
KOS t18 <4mm	11,73	0,03	1,137	0,012
KOS t18 0_25mm	11,82	0,33	1,019	0,032
CKOS t18 <4mm	10,98	0,04	0,237	0,006
CKOS t18 0_25mm	10,91	0,07	0,408	0,032

El pH, ver Tabla 5.16 y Figura 5.15, más alto se ha registrado sobre las muestras a 18 meses de maduración, KOS t18, seguido por el pH de los lixiviados de las muestras iniciales, KOS t0, y los pH-s más bajos, como era de esperar, son de los lixiviados de las muestras carbonatadas, CKOS t18. La diferencia entre la muestra sin carbonatar y carbonatada ha sido 0,75 unidades pH para tamaño de partícula inferior a 4mm, 0,91 para las muestras carbonatadas con la granulometría original. Se esperaba que, a menor tamaño de partícula, se tuviera mayor grado de carbonatación, luego mayor diferencia en pH, pero los resultados obtenidos en conformidad contradicen lo esperado. En todos los casos, el pH está por encima de 10,91, de acuerdo con la basicidad del material, los lixiviados son muy básicos también.

La desviación estándar es más acentuada entre las réplicas de KOS t18 0/25mm, esto es, el material a tamaño de partícula original. Teniendo esto en cuenta, la diferencia de pH entre las muestras de lixiviados del material a misma edad de maduración, esto es entre material triturado o sin machacar, no es relevante.

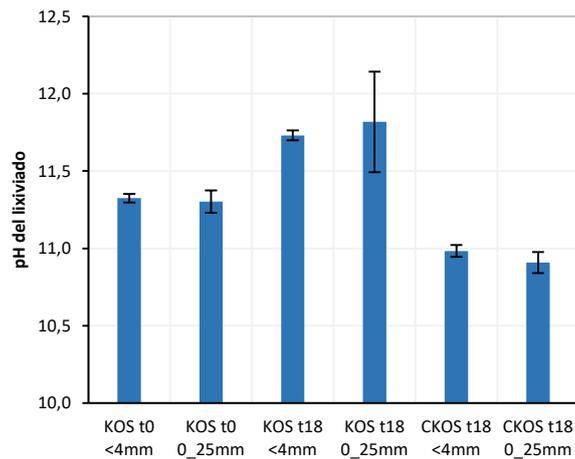


Figura 5.15: Resultados de pH de los lixiviados de conformidad, UNE-EN 12457-2 [28]

De los resultados de conductividad eléctrica de los lixiviados, ver la Tabla 5.16 y Figura 5.16, obtenidos en los ensayos de conformidad, se puede decir que KOS t18 presenta valores más altos, seguido por KOS t0 y CKOS t18. La conductividad electrolítica en medios líquidos está relacionada con la presencia de sales en solución, cuya disociación genera iones positivos y negativos capaces de transportar la energía eléctrica si se somete el líquido a un campo eléctrico. Debido a que la corriente eléctrica se transporta por medio de iones en solución, la conductividad aumenta cuando aumenta la concentración de iones. Dicho esto, y teniendo en cuenta los resultados de conductividad eléctrica, es de esperar que las concentraciones de elementos en los lixiviados de KOS 18 sean más altos.

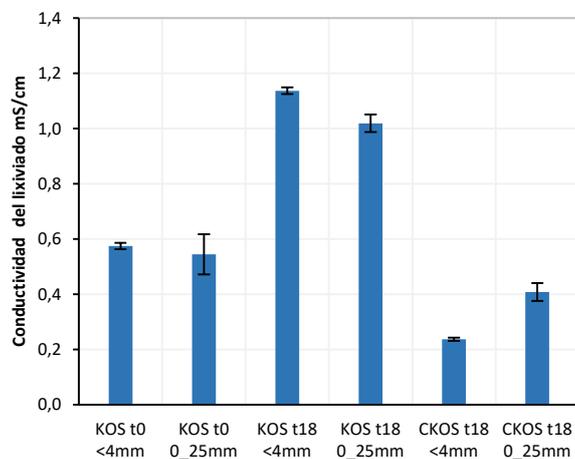


Figura 5.16: Resultados de conductividad, mS/cm de los lixiviados de conformidad, UNE-EN 12457-2 [28]

La Tabla 9.1 del Anexo recoge los resultados del ensayo de conformidad UNE EN 12457-2 [28].

Las concentraciones de As, Cd, Hg, Ni, Sb y Se en los lixiviados de KOS t0 han estado por debajo del límite de detección del equipo ICP-MS. Tanto en los lixiviados con la muestra KOS t0 triturada por debajo de 4mm (KOS t0 <4mm), como en los lixiviados de la muestra

ensayada según su distribución granulométrica original, KOS t0 0/25mm. En los resultados de composición química por ICP-MS, ver Tabla 5.11, ya se detecta que los contenidos totales de Cd, Hg y Se están por debajo del límite de detección de los equipos utilizados, por lo que no es de extrañar que no hay presencia de estos elementos en los lixiviados de conformidad.

El decreto de valorización de escorias, Decreto 32 DECRETO 32/2009, de 24 de febrero, sobre la valorización de escorias siderúrgicas en Cataluña [135], para considerar una escoria valorizable exige que las concentraciones de una serie de contaminantes en los lixiviados, obtenidos según ensayo de lixiviación UNE-EN 12457-4 [28], estén por debajo de los límites impuestos. La siguiente Tabla 5.17, recoge los elementos a analizar en los lixiviados y sus valores máximos permitidos según el citado decreto 32/2009 de valorización de escorias en Cataluña [135].

Tabla 5.17: Valores límite de lixiviación (UNE-EN 12457-4) para que la escoria sea valorizable según decreto 32/2009 [135].

	As	Ba	Cd	Cr Total	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Zn	Cl	F	SO ₄ ⁻²
mg/kg	0,5	20	0,04	0,5	2	0,01	0,5	0,4	0,5	0,06	0,1	4	800	18	1000

Mencionar, que el decreto solicita realizar los ensayos de lixiviación según ensayo de conformidad 12457-4 [28]. Este ensayo de lixiviación difiere del que se ha seguido en esta tesis, UNE-EN 12457-2 [28], en el tamaño de partícula de la muestra ensayada. La del decreto, UNE EN 12457-4 [28], exige que más del 90% de la muestra tenga tamaño de partícula igual o inferior a 10mm, en cambio el ensayo UNE-EN 12457-2 [28] se hace con tamaño de partícula igual o inferior a 4mm. Por otro lado, debido a la repercusión del tamaño de partícula en la lixiviación, esto es, a menor tamaño de partícula se tiene mayor superficie específica expuesta a lixiviación, con lo que es de esperar que a menor tamaño de partícula se tenga mayor liberación de contaminantes. Por lo expuesto, se van a comparar los resultados obtenidos en los ensayos de conformidad según UNE-EN 12457-2 con los valores límite para que sea valorizable desde un punto de vista conservador. Aun así, las liberaciones de los 15 elementos de las diferentes muestras de KOS, están por debajo de los valores máximos permitidos. KOS t0 <4mm ha liberado el 82% de Cr, 45% de Ba y 30% de Zn permitido para ser valorizables. La muestra carbonatada CKOS t18 <4mm ha liberado 49% de Mo permitido. Por lo tanto, desde una perspectiva ambiental, el material KOS a diferentes edades de maduración (t0, t18 y t18 carbonatada) es valorizable legalmente.

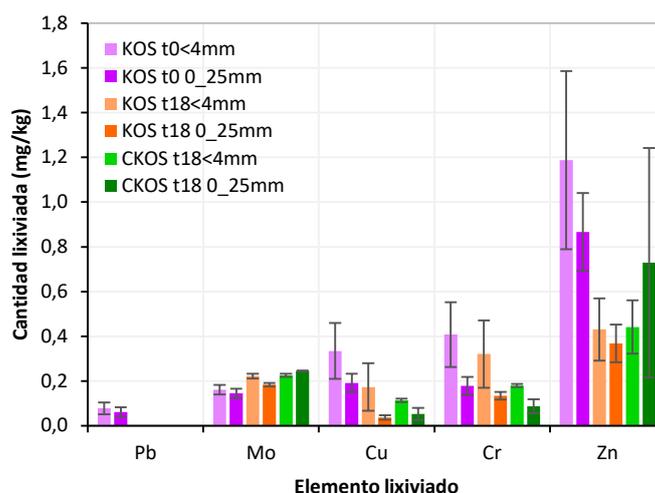


Figura 5.17: Liberación de Pb, Mo, Cu, Cr y Zn expresado en mg/kg

La Figura 5.17 recoge gráficamente las liberaciones de Pb, Mo, Cu, Cr y Zn. El plomo se analizó sólo en los lixiviados de KOS t0, con la muestra triturada por debajo de 4mm y sin triturar, comentar que la liberación de plomo en KOS t0 de la muestra machacada ha sido mayor a la liberada por la muestra con granulometría original. Ocurre lo mismo para los Cu y Cr, esto es, la muestra machada libera más cantidad de metal pesado que la muestra sin machacar a misma edad de maduración o tratamiento. En el caso de Mo y Zn, teniendo en cuenta la desviación estándar obtenida en las tres replicas para cada muestra en el caso de Zn, y la baja diferencia de concentraciones de Mo entre las muestras carbonatadas, se puede decir que se cumple la ley de a menor tamaño de partícula, mayor liberación de contaminante.

Respecto a las liberaciones de estos contaminantes en función del tiempo de maduración y carbonatación, comentar que las cantidades de Cu y Cr liberadas bajan, en cambio la liberación de Mo es mayor a más tiempo de maduración (KOS t18), y alcanza el máximo en la muestra carbonatada a diferentes tamaños de partícula. En el caso del Zn, KOS t18 libera menos que KOS t0, y las muestras trituradas y carbonatadas liberan cantidades similares a KOS t18 < 4mm, pero la muestra carbonatada con la granulometría 0/25 libera más cantidad de Zn, aunque la desviación estándar de las tres últimas réplicas es la mayor entre todas las muestras.

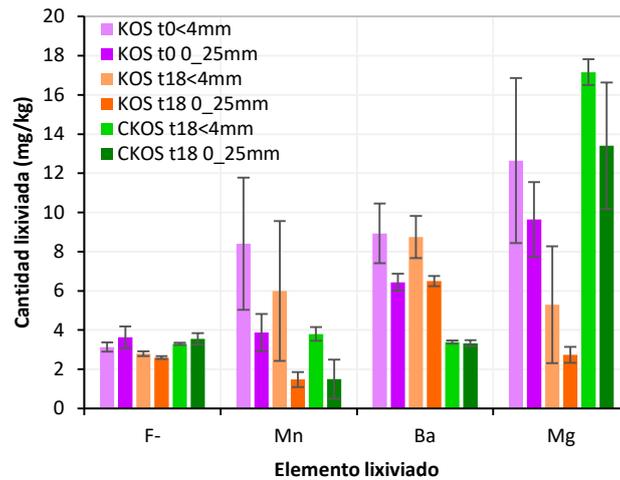


Figura 5.18: Liberación de F⁻, Mn, Ba y Mg expresado en mg/kg

En la Figura 5.18 se pueden visualizar las cantidades liberadas de fluoruros, manganeso, bario y magnesio en el ensayo de conformidad. Salvo en el caso de fluoruros, la liberación de estos contaminantes es mayor en las muestras trituradas, la diferencia de concentraciones de los fluoruros entre los lixiviados de las muestras trituradas o no es muy baja.

Por los resultados obtenidos a diferentes edades del material (KOS t0 y 18), y una vez aplicada la carbonatación (CKOS t18), se puede concluir: La carbonatación del material supone una disminución de liberación de Ba y Mn, en cambio con la carbonatación forzada hay aumento de liberación de Mg. La liberación del Mg es menor en KOS t18 que en KOS t0, pero en las muestras carbonatadas a diferentes tamaños de partícula la concentración de Mg es mayor. Esto concuerda con los resultados de Gurtubay y otros [74]. Gurtubay y otros asocia la mayor cantidad de Mg en los lixiviados del material carbonatado con el supuesto de que el CO₂ quede más fuertemente absorbido a la superficie de CaO que a la de MgO, y también que los silicatos de calcio pueden contener Mg y el Mg en la solución es menos probable que forme carbonatos insolubles. Apenas hay diferencia entre las liberaciones de fluoruros respecto el envejecido del material.

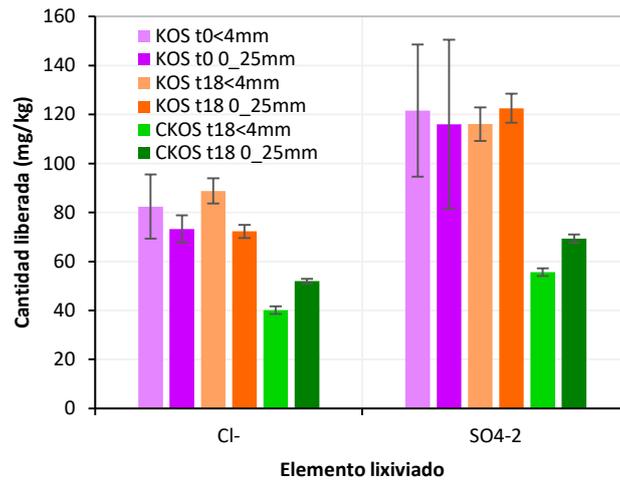


Figura 5.19: Liberación de Cl⁻ y SO₄⁻² expresado en mg/kg

Respecto a la liberación de cloruros y sulfatos, ver Figura 5.19, el tratamiento de carbonatación es favorable, esto es, las muestras carbonatadas liberan menor cantidad que las muestras no tratadas. Además, entre el material carbonatado, la muestra carbonatada a menor tamaño de partícula, <4mm, es la que menos libera de todas. No hay diferencia significativa entre las cantidades liberadas a diferentes edades de envejecido, KOS t0 y KOS t18.

La emisión de cloruros y sulfatos no parece estar fuertemente influenciada por el tamaño de partícula ensayada. La diferencia más acusada se da en el caso de CKOS t18, y en este caso, el material carbonatado con una distribución granulométrica 0/25mm, original del material, libera mayor cantidad que la carbonatada a un tamaño menor. Puede ser que esto se deba a que el tratamiento de carbonatación haya tenido más efecto sobre la fracción 0/4mm.

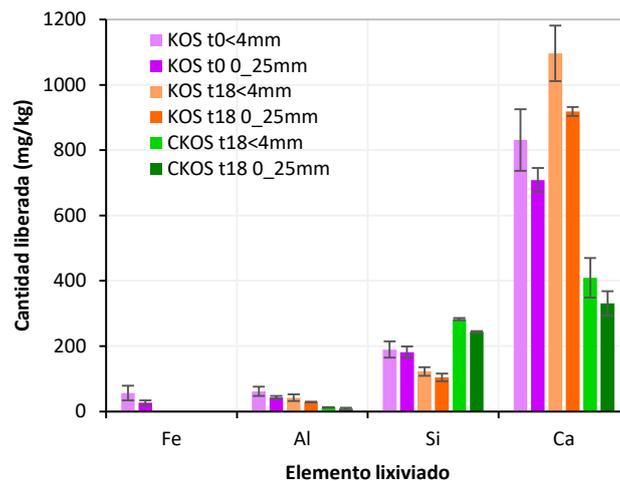


Figura 5.20: Liberación de Fe, Al, Si y Ca expresado en mg/kg

La liberación de Fe, Al, Si y Ca, ver Figura 5.20, sigue la tendencia general en lixiviación de a menor tamaño de partícula mayor liberación de constituyente. El envejecido en bidones de KOS supone un aumento de Ca en los lixiviados, esto es KOS t18 libera más Ca que KOS t0, pero con la carbonatación en cámara climática reduce hasta la mitad la liberación de calcio. Por otro lado, con la carbonatación del material, se tiene un aumento de liberación de Si.

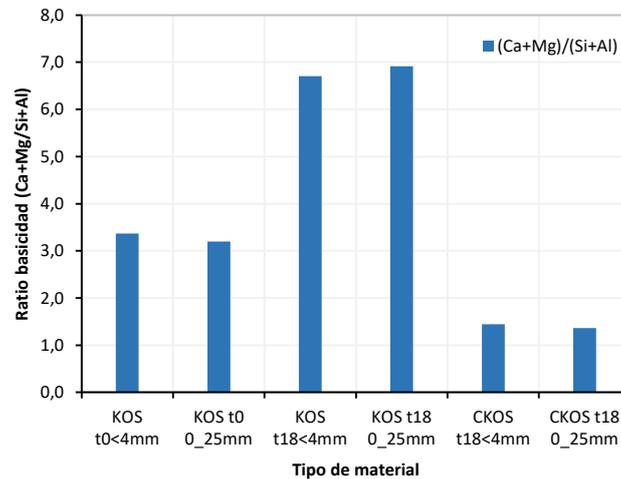


Figura 5.21: Relación $(Ca+Mg)/(Si+Al)$ entre contenidos en los lixiviados correspondientes

La Figura 5.21 muestra la variación de la relación entre la suma de los contenidos de calcio y magnesio, y la suma de contenidos de Al y Si en los lixiviados. En tiempo inicial, esta relación es de 3,28 como media, a 18 meses después la relación ha subido 6,8, y la proporción básica baja a 1,4 después de carbonatar el material. La evolución de esta relación, coincide con la tendencia de basicidad mostrada en la Figura 5.15 y Figura 5.16, de valores pH y de la conductividad de los lixiviados. En el apartado de DRX del capítulo 3 se ha podido observar que en la muestra KOS t18 se tiene una disminución de los picos asociados a fases potencialmente hidratables como son la Akermanite/Gehlenite, Gehlenite/Magnesian, silicatos de calcio, Merwinite, Monticellite, etc., lo cual conllevaría que ha habido hidratación y consecuente liberación de portlandita de estas fases con la maduración en bidones cerrados. Este hecho se ve reflejado a la hora de hacer los ensayos de lixiviación con un incremento de liberación de cal en la muestra KOS t18 respecto a KOS t0.

Respecto a la influencia de tamaño de partícula en la lixiviación de los elementos analizados, se puede decir que se sigue la tendencia general de a menor tamaño de partícula mayor liberación de constituyente. El caso de la liberación de cloruros y sulfatos en las muestras carbonatadas no siguen esta ley, pero puede ser que el mismo tratamiento de carbonatación llevado a cabo sobre muestras de diferente tamaño haya tenido mayor peso en la disminución de liberación, que el parámetro en sí.

En cuanto al tratamiento de carbonatación, se concluye que es beneficioso respecto a la liberación de Cu, Cr, Zn, Mn, Ba, Cl, SO_4^{2-} , Al y Ca. En cambio, la liberación de Mo, Mg y Si aumentan con la carbonatación del material.

Salvo en el caso de las emisiones de Ca, Mo, Cl⁻ y SO₄²⁻, hay menor cantidad liberada en los lixiviados de KOS t18 que los lixiviados del material inicial, luego la maduración pasiva ya supone una reducción de emisiones por lixiviación, pero menos acusada que la supuesta por la carbonatación.

5.6.3 Dependencia pH Method 1313

5.6.3.1 Capacidad neutralizadora de KOS

Al realizar el ensayo de dependencia pH sobre un material, uno de los resultados que se extrae es la capacidad neutralizadora del pH del entorno que posee el material. Esto es, la capacidad que posee el material para neutralizar la acidez (ANC) o basicidad (BNC) del entorno. La capacidad acido/base neutralizadora de un material se puede entender como la resistencia que impone el material al cambio del pH. La propiedad A/BNC está considerada como una herramienta valiosa que permite la descripción del grado de liberación de contaminantes en diferentes pH del entorno, que pueden ser relevantes en ciertos escenarios a la hora de evaluar ambientalmente el material. Tanto la resistencia que opone el material al cambio de pH, como las cantidades liberadas en determinados pH son de gran importancia a la hora de realizar las evaluaciones ambientales según el grupo de trabajo de G. Costa [125].

La Figura 5.22 recoge la capacidad neutralizadora (A/BNC) de KOS t0, KOS t18 y CKOS t18 <2mm. Como se puede observar, la capacidad de neutralización ácida de KOS es alta, esto es, siendo el material muy básico, KOS tiene la capacidad de neutralizar grandes cantidades de ácido, acentuándose esta propiedad en entornos propiamente ácidos, ya que la propiedad ANC se dispara por debajo de pH neutro, más específicamente por debajo de pH 6. La ANC en pH=6 son aproximadamente 2,4 H⁺ mol/kg de las muestras KOS t0 y KOS t18, y 2,0 H⁺ mol/kg de CKOS t18<2mm, en cambio, en entornos muy ácidos, pH = 2,5, este valor sube a 12,4, 13,2 y 10,7 H⁺ mol/kg respectivamente.

Los valores ANC totales o absolutos obtenidos en este trabajo, están de acuerdo con los obtenidos en el trabajo de Baciocchi y otros [136] para las escorias de HAE, esto es, en el trabajo mencionado [136], en pH alrededor de 4, los valores de ANC para escoria de HAE, carbonatada y sin carbonatar son aproximadamente 14 y 13 H⁺ meq/g respectivamente, semejantes a los obtenidos en este estudio. La diferencia entre los valores de los dos trabajos radica principalmente en la capacidad neutralizadora de los materiales en entornos básicos, en nuestro caso, en entorno básico apenas tiene capacidad de neutralización, puesto que, en pH neutro, pH=7, ANC es <1 H⁺ mol/kg, en cambio en el trabajo de Baciocchi este valor está alrededor de 8 H⁺ mol/kg. En el trabajo de Costa y compañía [125] sobre escorias BOF, en entornos básicos la capacidad de neutralizar la acidez agregada sin mayores alteraciones en el pH se le atribuye a la presencia de Portlandita, esto es la primera meseta de la curva de titración es atribuible a la presencia de Portlandita.

El trabajo de Yan y otros [137] tiene el propósito de analizar la capacidad neutralizadora de las escorias de acería a largo plazo. Realizan un ensayo de lixiviación similar al ensayo de dependencia pH con adición continua de ácido para mantener el pH del conjunto [130]. El material utilizado es escoria de HAE triturado por debajo de 0,16mm y con una relación líquido sólido L/S de 5:1, extendiendo la duración del ensayo a 4000h. Concluyen que en

las primeras 24h se obtiene sólo el 60% de ANC del total que se obtiene a largo plazo. Luego, en los ensayos realizados en este trabajo, siguiendo las pautas de la norma europea [129] y la de EEUU [138], durante 48 horas es posible que la A/BNC se haya subestimado.

Por otro lado, como se ha mencionado con anterioridad, la escoria de arco eléctrico es un material básico, donde su pH está por encima de 11, por lo tanto, su capacidad de neutralización básica no es tan alta como la ácida. En el caso concreto de las diferentes muestras de KOS, los pH de las muestras neutras (sin adición de ácido o base) en el ensayo de dependencia pH han sido KOS t0=11,18, KOS t18=11,96 y CKOS t18<2mm=10,61. Con el tratamiento de carbonatación, el pH del material ha bajado 1,35 unidades pH, como era de esperar. La bajada de pH nativo, se ve reflejada en la curva de titración, ver Figura 5.22, con una menor capacidad de neutralización ácida para todo el rango de pH estudiado. Esta bajada de ANC es más acusada en el rango de pH por debajo de 6. Las curvas de A/BNC de KOS t0 y KOS t18 son prácticamente iguales, sobre todo por debajo de pH 6.

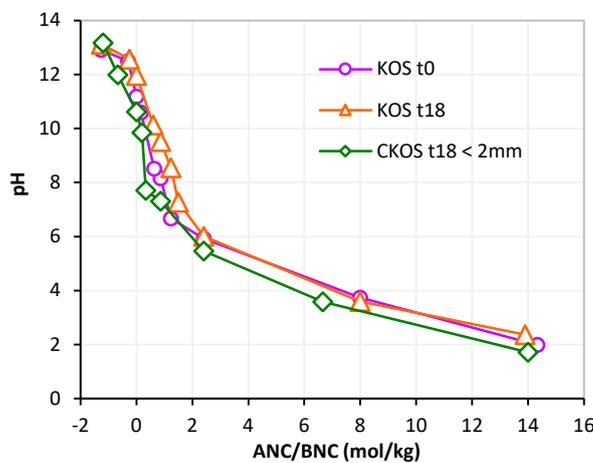


Figura 5.22: Capacidad neutralizadora de entorno (básico y ácido) de KOS t0, KOS t18 y CKOS t18 < 2mm.

Aparte de la resistencia que impone el material al cambio de pH, esta propiedad de A/BNC implícitamente da información sobre cantidades totales de elementos liberados, esto es, se puede obtener información de la especiación del material en determinados pH. Por lo tanto, como tenemos menor ANC en la muestra carbonatada, es de esperar que hay menor liberación de especies en la muestra carbonatada. Además, el ensayo de dependencia pH en ciertas ocasiones [110] se ha utilizado para conocer la cantidad disponible de cierto elemento en el material, por la semejanza que tiene el ensayo de dependencia pH [129] con el ensayo de disponibilidad [139] de lixiviación.

En las siguientes figuras Figura 5.23, Figura 5.24 y Figura 5.25 se muestran las cantidades liberadas de elementos en el ensayo de dependencia pH en función del pH del lixiviado. Además, se ha añadido a estos resultados los obtenidos en el ensayo de conformidad sobre la muestra correspondiente (KOS t0, KOS 18 y CKOS t18, todos machacados por debajo de 4mm). Recordar que la diferencia entre el lixiviado neutro del ensayo de dependencia pH y el ensayo de conformidad radica en tiempo (48h vs 24h) y tamaño de partícula (2mm vs 4mm).

5.6.3.2 Liberaciones de elementos (mg/kg)

Las concentraciones de Cd, Hg y Se en todos los lixiviados en los diferentes pH de la muestra KOS t0 han estado por debajo del límite de detección, de hecho, los contenidos totales de estos tres elementos, obtenidos mediante el ensayo de ataque de agua regia, están debajo del límite de detección del equipo ICP-MS.

La Figura 5.23 muestra las liberaciones de As, Ni, Pb y Sb en los diferentes valores de pH del ensayo de dependencia pH de la muestra KOS t0. En todos los casos, las liberaciones han estado por debajo de su respectivo contenido total en el material. Por otro lado, mencionar que las liberaciones de As, Ni y Sb en el ensayo de conformidad sobre la muestra KOS t0 han estado por debajo del límite de detección, como en este ensayo de dependencia pH en los lixiviados neutros, además de otros con lixivante no neutro. Por otro lado, las curvas de liberaciones no muestran una tendencia clara salvo en el caso de Ni, que en lixiviados de pH por debajo de 8,51 la concentración de Ni ha estado por encima del límite de detección, y por debajo de éste en el rango básico.

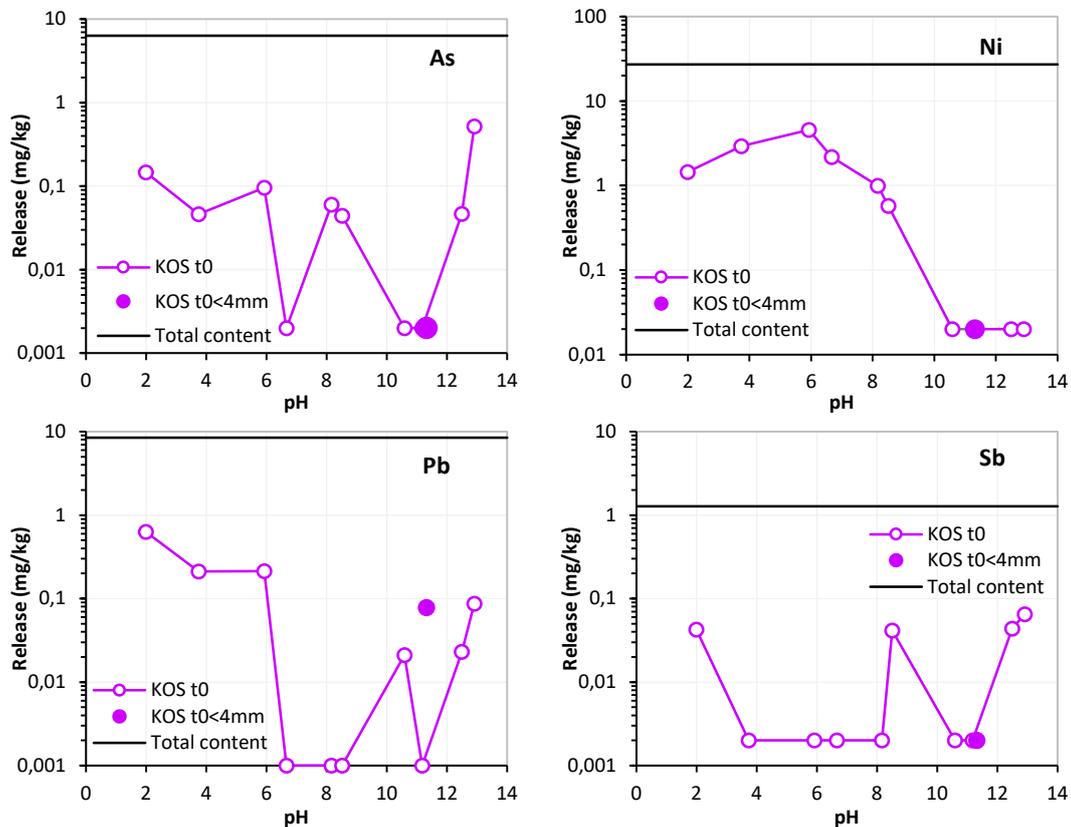


Figura 5.23: Liberaciones de As, Ni, Pb y Sb en el ensayo de dependencia pH y UNE-EN 12457-2 de la muestra KOS t0 y el contenido total de cada elemento en KOS t0.

La Figura 5.24 muestra las curvas de liberaciones de los elementos mayoritarios, Al, Ca, Fe, Mg, Mn y Si en el ensayo de dependencia pH. Las liberaciones de cada elemento obtenidas en el ensayo de conformidad coinciden con los obtenidos en el ensayo de dependencia pH salvo para el elemento Mg en la muestra KOS t0, que en el ensayo de dependencia pH las liberaciones con lixivante neutro y básico han estado por debajo del límite de detección, en cambio KOS t0 ha liberado 12,65 mg/kg de Mg en el ensayo de

conformidad. La liberación de Mn de la muestra CKOS t18<2mm con lixiviante neutro en el ensayo de dependencia pH ha estado un orden de magnitud por debajo de la liberación en el ensayo de conformidad con tamaño de partícula inferior a 4mm.

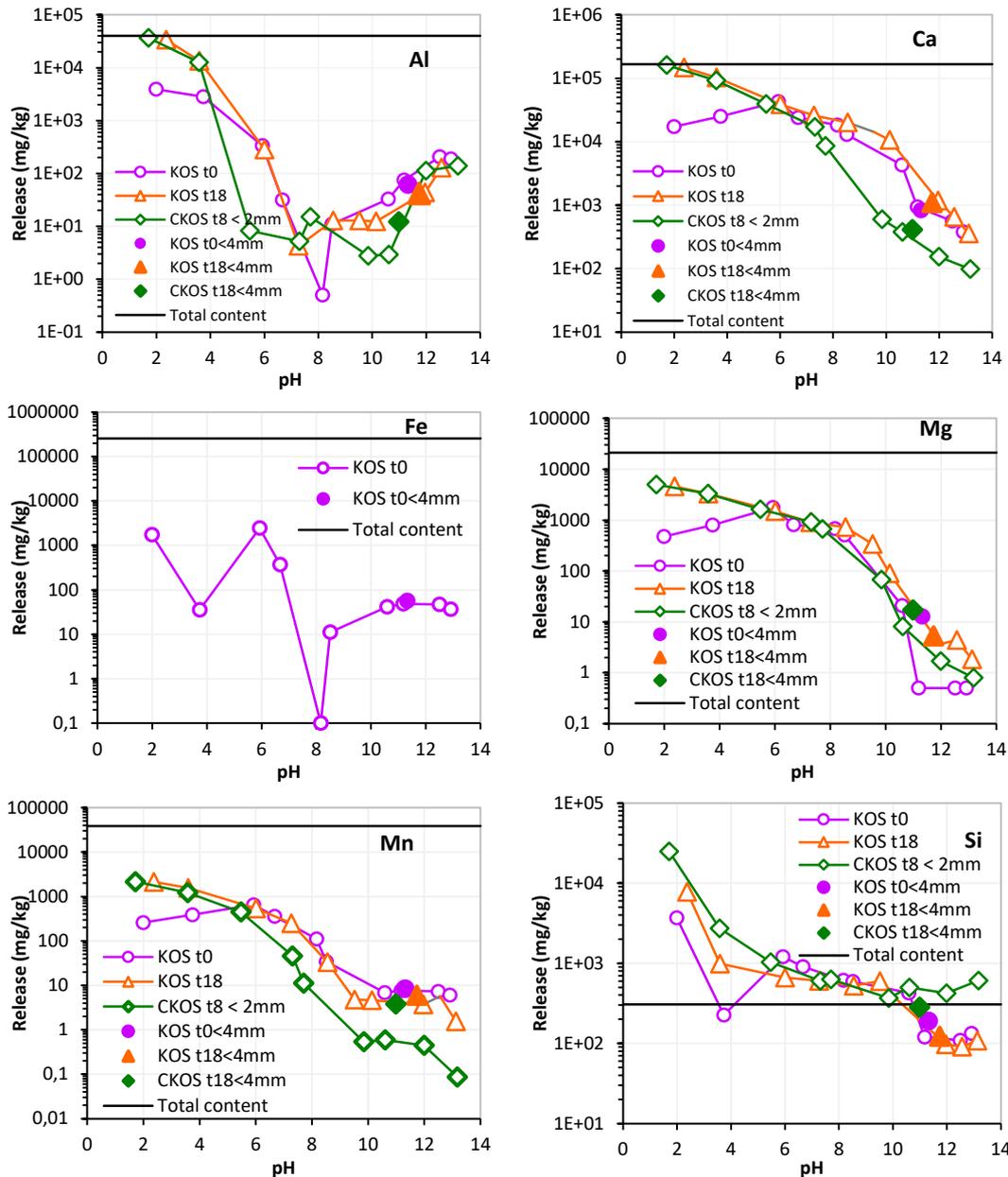


Figura 5.24: Liberaciones de elementos mayoritarios Al, Ca, Fe, Mg, Mn y Si en el ensayo de dependencia pH y UNE-EN 12457-4 de las muestras KOS t0, KOS t18 y CKOS t18<2mm, contenido total de cada elemento en KOS t0.

Las cantidades y la curva de liberaciones de Ca y Si están de acuerdo con las mostradas en los trabajos de Huijgen [73] y van Zomeren [46] para escorias BOF. El trabajo inicial de Huijgen y otros en aspectos de carbonatación de escorias, tiene como objetivo determinar el mecanismo de KOS carbonatación. Para obtener información de la especiación de Ca, se llevan a cabo ensayos de dependencia pH sobre el material, y confirman que en dos rangos de valores de pH la cantidad liberada de Ca tiene un incremento considerable: el primer salto o rango, en adelante Fr I, tiene lugar entre valores de pH 11,6 y 9,6; el segundo salto, Fr

II, lo considera entre 5,1 y 3,5 valores de pH. Confirma el trabajo de Huijgen y otros, que el primer incremento en la curva de liberaciones de Ca, es debido a la liberación de portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o silicatos de Ca parecidos a CSH, fases mineralógicas de Ca fácilmente solubles.

La liberación de Ca en la segunda fracción, Fr II, es controlada por silicatos menos solubles, esto se deduce porque la cantidad liberada de Si es moderada en este rango Fr II de pH, esto es cuando el pH está entre 5,1 y 3,5. Aunque los rangos de pH indicados por Huijgen y otros no coinciden exactamente con los obtenidos en este trabajo, sí que se aprecian estos incrementos en las liberaciones de Ca y Si. La primera fracción Fr I en este estudio va desde pH nativo a valores de pH cercanos a 8,5, después la curva se estabiliza o es relativamente constante, y por debajo de 5,4 tiende a incrementar la liberación de Ca.

Igualmente, Huijgen y otros [110] estudian el efecto que tiene la carbonatación de escorias BOF en la lixiviación, y constatan que mediante la carbonatación, las fases de Ca susceptibles de carbonatación convergen a calcita, que es poco soluble. Esto se ve reflejado en las liberaciones de Ca, esto es, la muestra carbonata libera menos Ca, casi un orden de magnitud, que las muestras no carbonatadas, en pH por encima de 8. Esto hace pensar, que las fases más solubles, portlandita y silicatos de Ca-(Fe) fácilmente solubles han sido transformadas dando lugar a calcita. Huijgen y otros [73] en el estudio del fenómeno de carbonatación en las escorias, determinan que la carbonatación era un fenómeno de superficie y tenía lugar en dos procesos consecutivos: Después de una rápida inicial carbonatación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, hay una difusión del calcio desde las fases menos solubles, como pueden ser los silicatos de Ca, hacia la superficie de partícula y consecuentemente es lixiviado, el Ca en solución se carbonata precipitando en forma de calcita en la superficie. Esto hace, que los núcleos de Ca-silicatos estén rodeados de una fase amorfa SiO_2 que le falta Ca. Esta afirmación puede explicar que la muestra carbonatada CKOS t18 en pH básicos haya liberado más Si, debido a que la liberación de Si en la muestra carbonatada haya sido controlada por la fase amorfa con falta de Ca, en vez de los silicatos solubles.

Las tres curvas de liberación de Mg de las correspondientes muestras son muy parecidas, no cambian mucho con el envejecido natural, KOS t18, y/o carbonatación, CKOS t18, aunque en pH por encima de 8 la muestra carbonatada CKOS t18 libera un poco menos que KOS t18. La curva, en forma y cantidad liberada es muy parecida a la del Ca, en pH nativo o básico, hay menos liberación de Mg que de Ca, un orden de magnitud, y según el pH desciende la cantidad liberada de Mg aumenta, hasta los mismos niveles de Ca. Por otro lado, en el caso de Ca, en los pH más bajos, los niveles de liberación coinciden con el contenido total, en cambio en el caso de Mg, hay una parte del contenido total que no lixiviana ni en los entornos más ácidos.

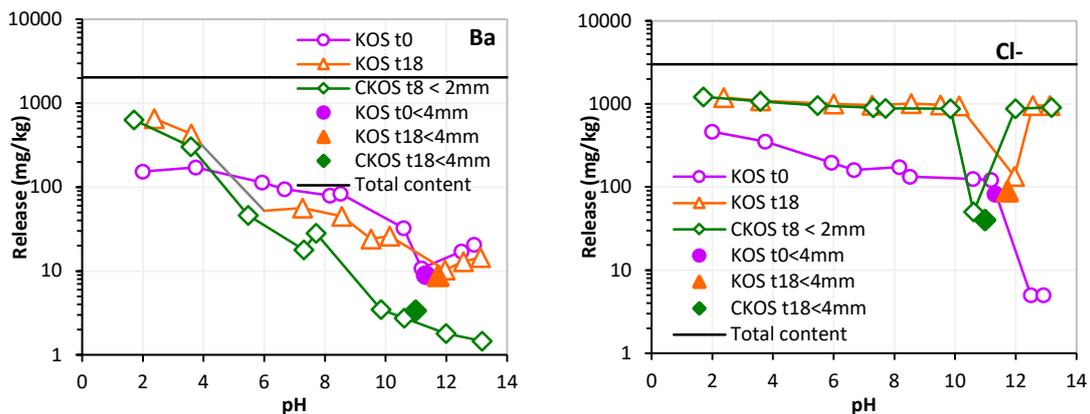
El trabajo de Huijgen afirma que la liberación de magnesio en las escorias sin tratar viene controlada principalmente por la solubilidad de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en pH básicos por encima de 9,5, y en las muestras carbonatadas la liberación viene condicionada por magnesita. Por lo tanto, en nuestras muestras, en pH altos, la liberación de Mg provenía de brucita, y con la carbonatación parte de la brucita ha podido pasar a magnesita, menos soluble que la brucita, y ha habido menor liberación de este elemento en la muestra carbonatada. En el material KOS, se ha visto por DRX y EPMA, que las fases de Wustita contienen Mg, además de encontrar Mg en diferentes proporciones en la solución sólida de las Melilitas con extremos los minerales Gehlenite y Akermanite. Estas fases minerales son susceptibles

de hidratación, y en el caso de KOS la liberación de Mg puede haber estado condicionada por la hidratación de las mismas.

Los patrones de las curvas de liberación de Al y Fe, son similares, esto es, la curva tiene un mínimo alrededor de pH 8. Las cantidades liberadas de Al por las tres muestras son muy parecidas en los valores de pH extremos, esto es por encima de pH 10,5 y por debajo de 4, siendo la muestra carbonatada la que más ha liberado en el entorno de pH=8. En pH ácidos, alrededor de pH 6, la muestra carbonatada ha liberado casi un orden de magnitud menos que las muestra fresca y envejecida. Los valores liberados de Al, son del mismo orden de magnitud que las obtenidas por Huijgen y otros [110], mientras los valores de Fe liberados de KOS t0 son al menos un orden de magnitud superior. Los mismos autores [110] llegan a la conclusión de que la liberación de Al en las escorias analizadas, BOF o LD, proviene de la solubilidad del Diaspore ($AlOOH$, hidróxido de óxido de aluminio), y Fe de la disolución de Ferrihidrita ($Fe(OH)_3$), aunque en valores de pH altos, ambos minerales sobreestiman la liberación de Al y Fe desde escorias LD.

La curva de liberación de Mn, está del mismo orden de magnitud que el citado trabajo de referencia, [110], difiere en que las curvas obtenidas por Huijgen no varían con la carbonatación, en cambio en este trabajo, la muestra CKOS t18 <2mm ha liberado casi un orden de magnitud menos que las muestras al natural en pH mayor que 6, el trabajo de referencia relaciona la liberación de Mn con la solubilidad de MnO_2 .

La Figura 5.25 recoge las liberaciones de Ba, Cl⁻, Cr, Cu, F, Mo, SO_4^{2-} y Zn, en el ensayo de dependencia pH y UNE-EN 12457-2. Respecto a la relación entre los valores obtenidos en los diferentes ensayos de lixiviación para la misma muestra, cabe comentar que para las muestras KOS t18 y CKOS t18<2mm las liberaciones de todos estos elementos coinciden. En el caso de KOS t0, las liberaciones de Cr, Cu y Zn en el ensayo de dependencia pH han estado por debajo del límite de detección en el rango de pH 6,5-12,5, y los valores obtenidos en el ensayo de conformidad están por encima de 1 orden de magnitud (Cr y Cu) y de 2 órdenes para arriba en el caso de Zn.



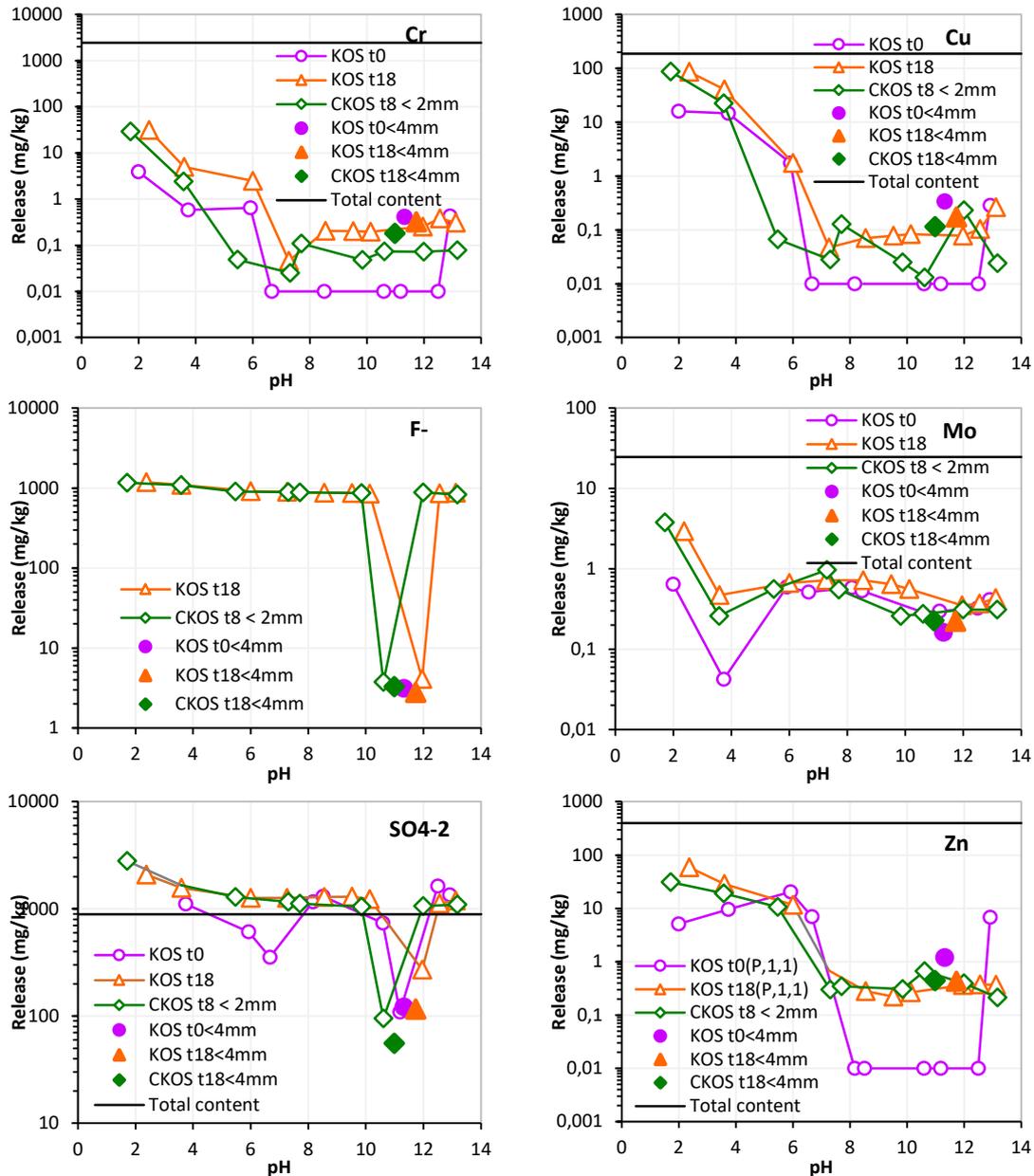


Figura 5.25: Liberaciones de Ba, Cl, Cr, Cu, F, Mo, SO_4^{2-} y Zn en el ensayo de dependencia pH y UNE-EN 12457-4 de las muestras KOS t0, KOS t18 y CKOS t18<2mm junto con el contenido total de cada elemento en KOS t0.

La liberación de Ba, ha disminuido en un orden de magnitud (en $pH > 8$) con la carbonatación, en el trabajo de Huijgen [110], ésta diferencia es más acusada, más de dos órdenes de magnitud. En el mismo trabajo [110], menciona que Mg, Ba y Sr son metales alcalino térreos que pueden formar carbonatos durante el proceso de carbonatación acuosa. El mismo autor, confirma el trabajo previo de Fällman [140], esto es, que la liberación de Ba desde las escorias sin tratamiento está controlada por la solubilidad del mineral Barite ($BaSO_4$) en pH de 2 a 11, y añade que la solubilidad de la Barite se ajusta mejor al comportamiento de liberación de Ba, que la solubilidad de soluciones sólidas de $Ba(SO_4, CrO_4)$ o $(Ba, Ca)SO_4$. En el trabajo de Huijgen, respecto a la liberación de Ba de las muestras carbonatadas, se menciona que siguen el patrón de $BaCO_3$ (witherite) en $pH \geq 8$,

pero que las concentraciones de Ba en los lixiviados están ordenes de magnitud por debajo de saturación, ocurre lo mismo para el elemento Sr, y la posible explicación de este hecho lo encuentran en la posible formación de una solución sólida carbonata de (Ca, Ba, Sr). La incorporación de pequeñas trazas de Ba y Sr en la solución sólida, reduce su solubilidad, no afectando demasiado a la solubilidad de calcita.

El efecto de la carbonatación en lixiviación, mediante el ensayo de dependencia pH, se ha observado principalmente en que las liberaciones Ca, Mn, Al, Ba, Cr, Cu y Cl y SO_4^{2-} en entorno nativo (sin adición de base o ácido) han bajado, y que las cantidades liberadas de Si en entornos básicos aumenta.

5.6.4 Ensayo de percolación BS EN 14405:2017

A continuación se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de percolación realizados según la norma BS EN 14405:2017 [29], sobre las diferentes muestras del material KOS, esto es, KOS t0, KOS t18, CKOS t18 (0_25mm) y KOS t18 HC. Los ensayos han sido realizados por triplicado en el caso de KOS t0, en cambio, se han ensayado dos réplicas de KOS t18, CKOS t18 y KOS t18 HC. Como se ha mencionado en el apartado de materiales, KOS t18 HC, corresponde a KOS t18 envejecido o carbonatado mediante ensayo de percolación con agua carbonatada. Los resultados mostrados en todos los casos son el valor medio de las medidas realizadas.

La Figura 5.26 muestra los resultados de pH de los eluatos recogidos en el ensayo de percolación BS EN 14405:2017 [29].

KOS t0 alcanza el máximo pH en la fracción 5, con valor de pH igual a 11,32, y en las dos sucesivas fracciones baja su valor de forma monótona, y acusada en la última fracción, hasta 10,25. La diferencia entre el máximo y el mínimo de pH de los lixiviados de KOS t0 es de 1,07. La tendencia de las curvas de pH de los lixiviados de KOS t18 y CKOS t18 es similar, el valor de pH de los lixiviados de las muestras correspondientes va subiendo, alcanzando el máximo en la sexta fracción, siendo éstos 11,85 y 10,12 respectivamente. En la séptima fracción de lixiviado muestra un valor de pH menor al máximo. Puede ser que, debido a la larga duración de la obtención de la séptima fracción, los lixiviados se hayan carbonatado en el colector de eluatos, haciendo bajar el pH. La diferencia entre el pH máximo (fracción 6) y mínimo (fracción 1) de los lixiviados de KOS t18 es de 2,6 unidades de pH. La curva de los valores de pH de la muestra KOS t18 HC, es la que menor diferencia muestra entre el valor inicial y el final del ensayo, siendo este igual a 0,16 unidades pH.

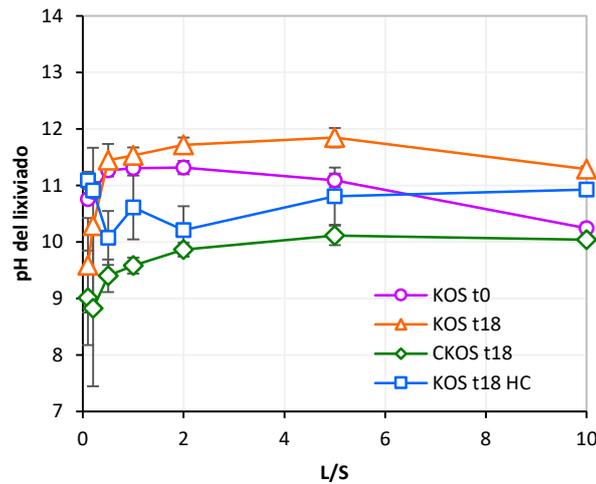


Figura 5.26: valores de pH de los lixiviados de cada fracción en ensayo de percolación

Comparando los resultados de pH de las muestras KOS t18 y CKOS t18, esto es el material KOS con un envejecimiento en bidones herméticos al agua, y el mismo material carbonatado en cámara climática con saturación de CO₂, se puede decir que el promedio de las diferencias en pH de los lixiviados entre las correspondientes fracciones, es de 1,55. Esto es, el material carbonatado muestra valores de pH más bajos que el material sin carbonatar, esta diferencia ronda alrededor de 1,5 unidades de pH.

La Figura 5.27 recoge la conductividad eléctrica de los lixiviados de las diferentes muestras ensayadas. Como se puede observar, en todas las muestras ensayadas, la curva de conductividad de los lixiviados de las diferentes fracciones es descendiente, aunque en la última fracción la conductividad de las muestras sube ligeramente, salvo en el caso de KOS t0.

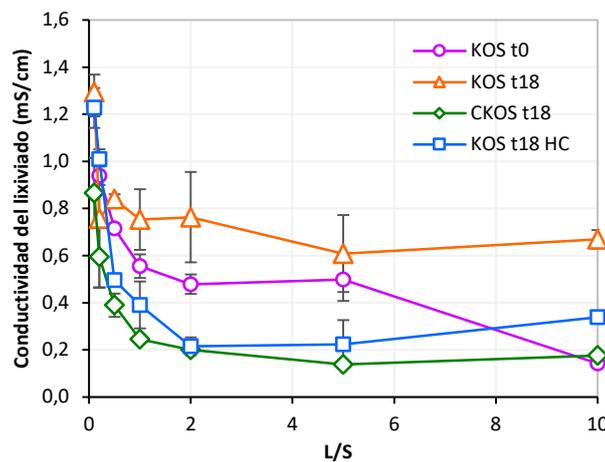


Figura 5.27: Conductividad eléctrica, mS/cm, de los lixiviados de cada fracción en ensayo de percolación

En relación a los elementos medidos, la norma de BS EN 14405:2017 [29] indica que los resultados pueden ser expresados de tres formas diferentes:

- Concentración de cada elemento en cada fracción, en mg/l.

- Cantidad liberada de cada componente en cada fracción, en mg de constituyente liberado por cada kg de masa seca del material, mg/kg.
- Liberación acumulada de cantidades liberadas en cada fracción, en mg/kg de masa seca.

Según van der Sloot y otros [106], los mecanismos de liberación de constituyentes en este tipo de ensayo son la solubilidad (o disolución de constituyente) y el lavado. En el caso de que la liberación del elemento se mantenga mínimamente constante en todas las fracciones, lo que conlleva a una curva de liberación acumulada con pendiente 1:1, el mecanismo de liberación que prevalece sobre las demás es la solubilidad. En cambio, si la liberación del elemento en las primeras fracciones del ensayo es muy superior a las posteriores, que conduce a una pendiente acumulada inferior de 1:1, el mecanismo de liberación es debido al lavado [106].

Como se ha mencionado en el apartado de metodología, en los lixiviados de percolación de la muestra KOS t0 se analizan 21 elementos, entre los cuales, las concentraciones de 8 elementos Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, y Se en los lixiviados en todas las fracciones han estado por debajo del límite de detección. En el ataque por agua regia ya se ha visto que los contenidos totales de Cd, Hg y Se estaban por debajo del límite de detección, y el contenido de Fe obtenido por este método (AAR) está muy por debajo del contenido de Fe en FRX. La concentración de As, ha estado por encima del límite de detección en la primera fracción en una de las tres réplicas de KOS t0, y en dos replicas en la tercera fracción. La concentración de Ni, sólo ha estado por encima del límite de detección en la fracción seis de una de las tres réplicas de KOS t0. En el caso del elemento Sb, las tres réplicas de KOS t0 han liberado por encima del límite de detección en la primera fracción, y de nuevo en la sexta fracción, la misma réplica que ha liberado Ni.

En los lixiviados de la segunda tanda, esto es en las muestras KOS t18, CKOS t18 y KOS t18 HC, se ha optado por analizar sólo trece elementos, esto es, no se analizaron las concentraciones de As, Cd, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb y Se. Se toma esta decisión por ser sus concentraciones muy bajas, alrededor o por debajo del límite de detección, en los lixiviados de KOS t0. En el caso de que en alguna fracción la concentración haya sido inferior al límite de detección, se ha optado por tomar como concentración de elemento en el lixiviado, el límite de detección, el valor más desfavorable desde el punto de vista del potencial impacto ambiental.

Por los motivos expuestos en los párrafos anteriores, a continuación, se muestran las liberaciones acumuladas a lo largo del ensayo de percolación de los 13 elementos analizados en todos los lixiviados de las diferentes muestras y el elemento Pb (sólo en los lixiviados de KOS t0). Se mostraran los resultados agrupados por modo de liberación (disolución o lavado) y elementos exigidos por el decreto de valorización de escorias en Catalunya [135], y mayoritarios (Al, Ca, Mg, Mn, Si).

Además de los resultados obtenidos en los ensayos de percolación de laboratorio, se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de conformidad (UNE EN 12457-1/4 [28]), de las muestras ensayadas a tamaño original del material, y las cantidades liberadas por el material colocado a la intemperie. Estos resultados se muestran en las mismas graficas de resultados de percolación. Para pasar los resultados de las concentraciones de cada elemento analizado en los sucesivos lixiviados recogidos de la cubeta del material a la intemperie, se

ha considerado la cantidad de líquido en cada fracción como la cantidad total de precipitación acumulada desde el inicio de la fracción hasta el día de recogida del lixiviado, ver Tabla 5.5. Los datos de precipitación y temperatura mensual, ver

Tabla 5.6, se han obtenido desde la página web de meteorología de Catalunya, [133]. Los resultados se muestran en forma de acumulados de cantidades liberadas (mg/kg) en función de la relación líquido sólido.

5.6.4.1 Elementos liberados por disolución

Las figuras Figura 5.28 y Figura 5.29 recogen las liberaciones de contaminantes Ba, F⁻, Pb y Zn, y de los elementos mayoritarios, Al, Ca, Mg, Mn y Si. Fijándonos en la forma de estas curvas, al ser paralelas a la curva de pendiente 1:1, sobre todo en el caso de Ba, Pb, Zn, Ca y Si, se puede afirmar que la liberación de estos elementos ha sido por disolución en todas las muestras.

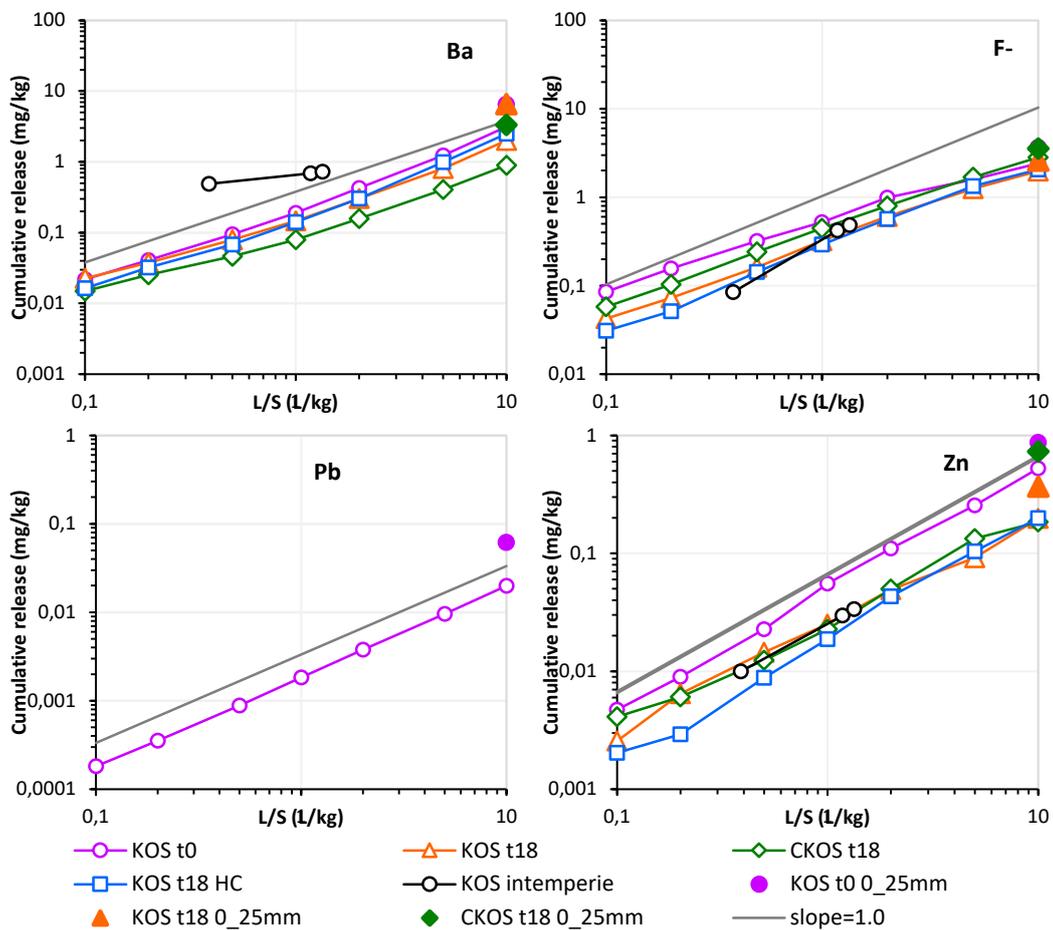


Figura 5.28: Liberaciones acumuladas en el ensayo de percolación, en los lixiviados de la intemperie y de conformidad, mg/kg, de Ba, F⁻, Pb y Zn de las diferentes muestras: KOS t0, KOS t18, CKOS t18, KOS t18 HC y KOS intemperie

En el caso de fluoruros, F⁻, todas las curvas de acumulación tienden a disminuir la pendiente a partir de la cuarta fracción, esto es, en las ultimas fracciones ha habido menor liberación,

es posible que no haya disponibilidad de los mismos, esto es, se haya agotado la cantidad de fluoruros a liberar.

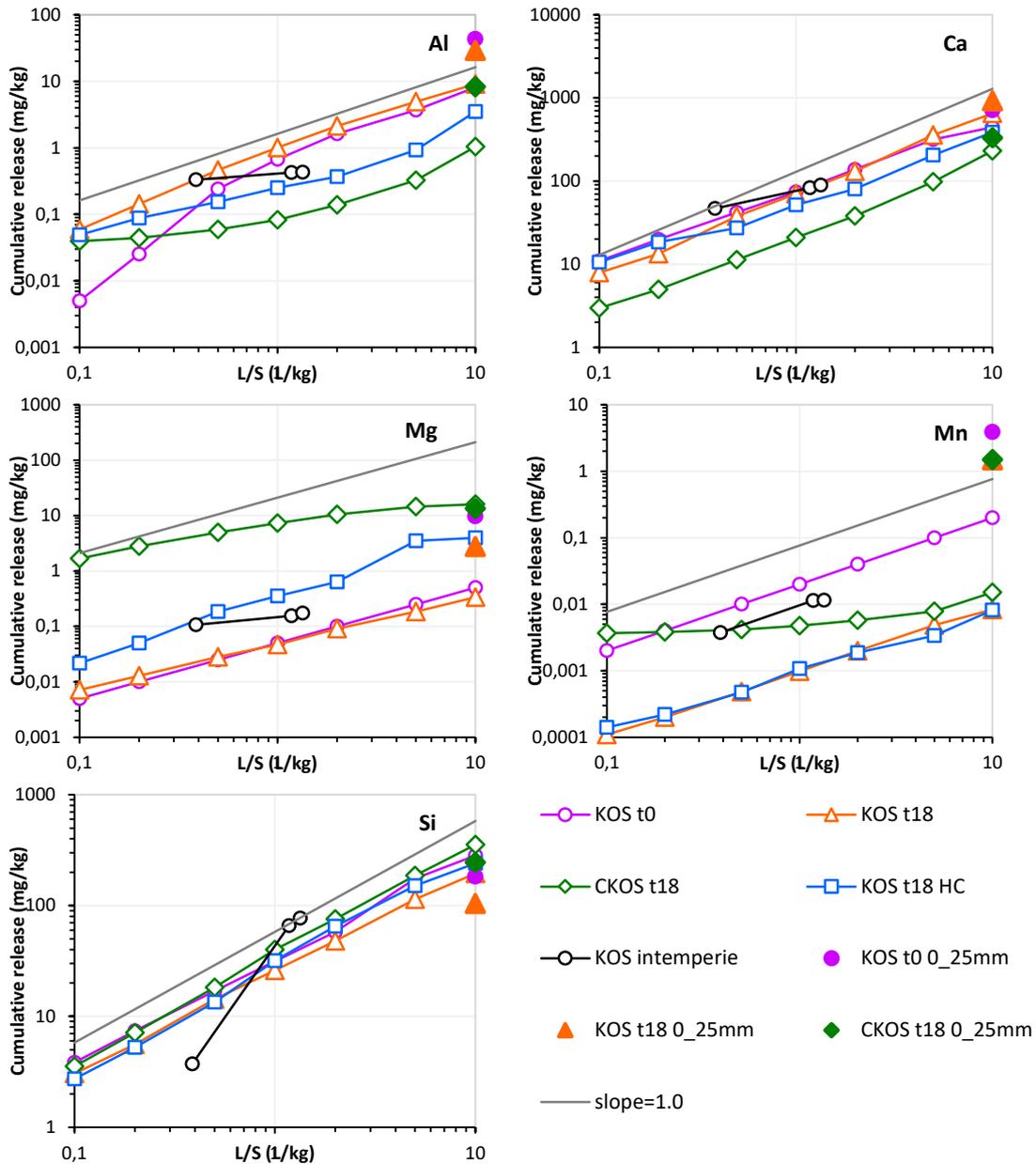


Figura 5.29: Liberaciones acumuladas en el ensayo de percolación, en los lixiviados de la intemperie y los resultados de conformidad de los elementos mayoritarios Al, Ca, Mg, Mn y Si de las diferentes muestras: KOS t0, KOS t18, CKOS t18, KOS t18 HC y KOS intemperie

En el caso de la liberación de aluminio, Al, la muestra KOS t18, ha liberado de forma constante, luego la liberación es por disolución. En el caso de las muestras carbonatadas, CKOS t18 y KOS t18 HC, las curvas de acumulación de liberaciones de aluminio, se parecen en forma, hay una elevada liberación inicial y final, en las fracciones de medio (2-6) la liberación se mantiene medianamente constante, con un ligero descenso. En cambio, para KOS t0, en las dos primeras fracciones la liberación de Al ha estado por debajo del límite de detección en los lixiviados, y en las siguientes fracciones la concentración se ha mantenido

alcanzando valores de KOS t18, con lo que la curva acumulada en las 5 fracciones finales es paralela a curva de pendiente 1:1.

En el caso de Mg, KOS t0, en todas las fracciones ha liberado por debajo del límite de detección, pero como se toma como valor desfavorable mínimo de liberación el límite de detección del equipo utilizado, la curva de acumulación es totalmente paralela a la de pendiente 1. En el caso de KOS t18, ha habido liberación, pero el orden de magnitud ha sido muy similar al límite de detección del KOS t0, de todos modos, en todas las fracciones la concentración de Mg ha sido medianamente constante, luego se puede decir que la liberación de Mg ha sido por disolución. En el caso de KOS t18 HC, hay que decir que una de las dos réplicas, libera entre dos y tres veces más en todas las fracciones que la otra replica, pero ambas liberan de forma bastante constante, salvo la que libera más, que en la penúltima libera por encima de un orden de magnitud más que las otras fracciones. En el caso de CKOS t18, las fracciones iniciales liberan mucho más que las últimas, incluso se puede decir que las sucesivas fracciones liberan la mitad de la anterior. La liberación de Mg en CKOS t18 es por lavado.

En el caso de manganeso, Mn, la concentración en todas las fracciones en la muestra de KOS t0, ha estado por debajo del límite de detección, 0,02mg/l, por eso la curva de liberaciones acumuladas presenta una pendiente 1:1. En el caso de KOS t18 y KOS t18 HC, esta concentración ha estado por debajo de un orden de magnitud menor que en el caso de KOS t0, pero la concentración de Mn en todas las fracciones se ha mantenido, con lo que la liberación es por disolución. En el caso de CKOS t18, el promedio de la liberación de las dos réplicas en la primera fracción es superior al resto de las fracciones, luego la liberación es por lavado. Pero en realidad, una de las dos réplicas muestra una tendencia de liberación de Mn por lavado, porque la primera fracción libera por encima de uno y dos órdenes de magnitud que el resto de fracciones, en cambio, la otra réplica libera de forma constante, luego el mecanismo de liberación principal sería por disolución.

5.6.4.2 Elementos liberados por lavado

Observando las curvas de liberación acumulada de Cloruros, Sulfatos y Molibdeno, ver Figura 5.30, se puede determinar que la liberación de los mismos es por lavado, en el caso de Cl⁻ las dos primeras fracciones liberan un orden de magnitud más que las sucesivas; en el caso de SO₄²⁻ son las tres primeras fracciones que liberan en un orden de magnitud por encima que las sucesivas, y, finalmente, la concentración de Mo baja considerablemente a partir de la segunda o tercera fracción.

En el caso de cromo, la concentración de éste ha estado por debajo del límite de detección en todas las fracciones de KOS t0, luego la curva presenta pendiente 1:1, pero es porque se toman como valores de concentración en límite de detección mínimo; Pero por la pendiente de las curvas de liberaciones acumuladas de KOS t18, y KOS t18 HC, es obvio que la liberación ha sido por lavado. En cambio, la muestra carbonatada CKOS t18, la curva de liberaciones acumuladas presenta una pendiente cercana a 1:1, sobre todo en las cinco fracciones iniciales, después la liberación disminuye. El caso de la liberación de cobre, Cu, es por lavado, salvo en el caso de KOS t0, que todas las concentraciones han estado por debajo del límite de detección. En el capítulo 3, de caracterización microestructural de KOS, se ha visto que el cromo está en las fases minerales Espinelas, concretamente en Cromitas.

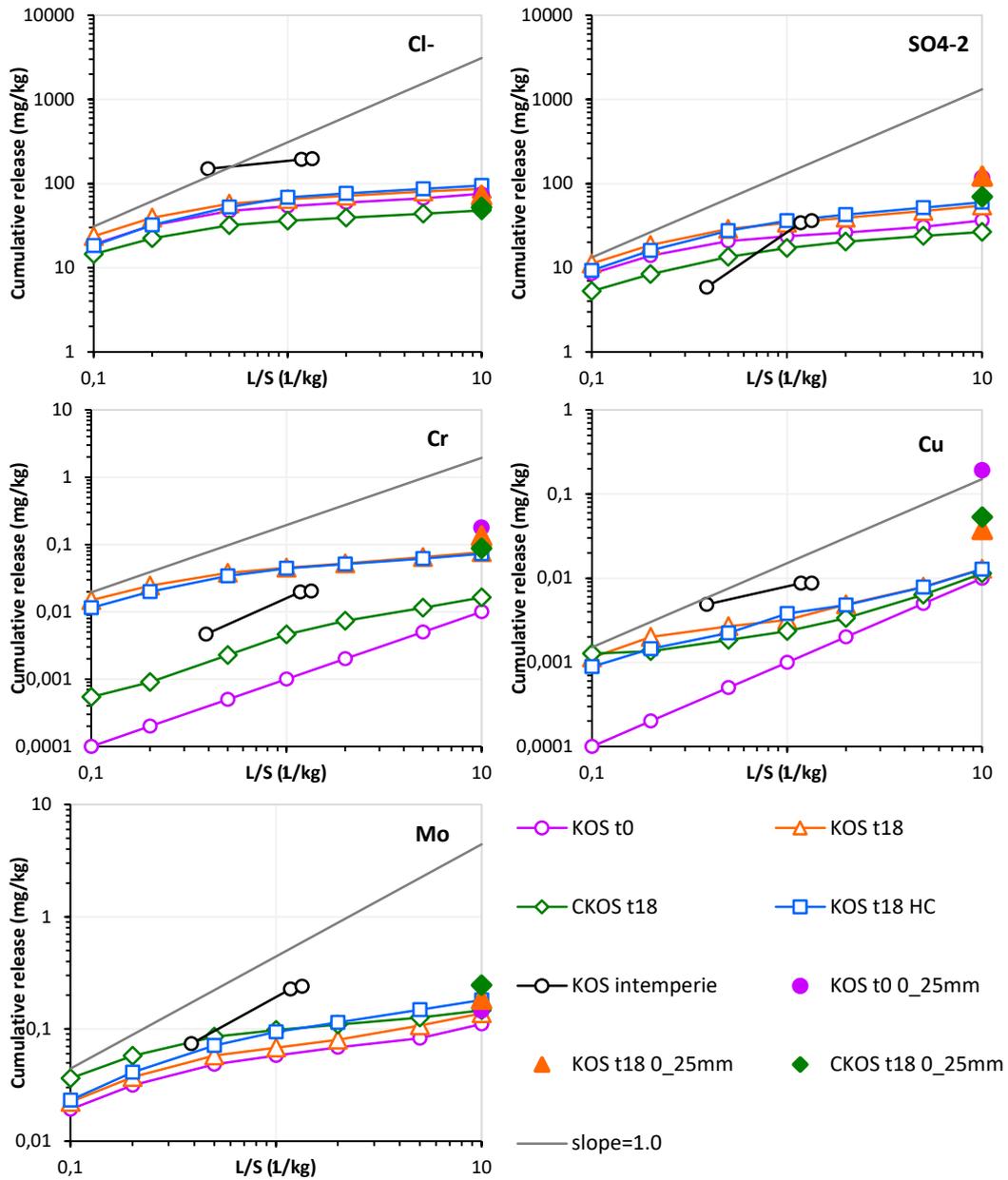


Figura 5.30: Liberaciones acumuladas en el ensayo de percolación, en los lixiviados de la intemperie y en conformidad, de los elementos Cl, SO₄²⁻, Cr, Cu y Mo de las diferentes muestras: KOS t0, KOS t18, CKOS t18, KOS t18 HC y KOS intemperie

5.6.4.3 Efecto de la carbonatación/del envejecimiento en la lixiviación

De los elementos liberados por disolución, la carbonatación ha tenido un efecto positivo, es decir, libera menos el material carbonatado, en los casos de Ba, Zn, Al y Ca.

En el caso de Bario, la muestra carbonatada, CKOS t18 libera 71,50% menos que la muestra que ha liberado mayor cantidad (KOS t0), mientras la muestra KOS t18 libera un 36% menos, y, finalmente, la muestra KOS t18 HC un 20% menos. Por lo tanto, el envejecido como la carbonatación tienen un efecto positivo en la liberación por disolución de Ba.

En el caso del Zn, la mayor cantidad del mismo lo ha liberado la muestra fresca, KOS t0, y el resto de las muestras han liberado cantidades parecidas. La muestra CKOS t18 ha liberado casi un 65% menos y las otras dos muestras 62% menos que KOS t0.

La liberación acumulada total del Al de las muestras KOS t0 y KOS t18 son muy parecidas, aunque la liberación inicial en la muestra KOS t18 ha sido muy superior a KOS t0, siendo superior en un orden de magnitud. La muestra carbonatada, CKOS t18, ha liberado un 88% menos, mientras la muestra KOS t18 HC libera un 61% menos que la muestra que más ha liberado (KOS t18).

La liberación de Ca, ha disminuido con la carbonatación, esto es, la muestra que más ha liberado es KOS t18, KOS t0 ha liberado 32% menos, la KOS t18 HC 41% menos y la muestra carbonatada 65% menos que KOS t18.

En el caso de la liberación de Mg, KOS t0 y KOS t18 han liberado cantidades similares en cada fracción. Como se ha mencionado anteriormente, en el caso de KOS t0 se han tomado como liberaciones los límites de detección del equipo de análisis utilizado, ya que los valores de las concentraciones de Mg en los lixiviados están por debajo de los límites. La muestra que más ha liberado ha sido la muestra carbonatada, CKOS t18, mientras la muestra KOS t18 HC ha liberado 75% menos que la carbonatada. KOS t0 y KOS t18 han liberado aproximadamente 95% menos de Mg que la muestra carbonatada.

En lo referente a la liberación de Mn, las concentraciones de KOS t0 están por debajo del límite de detección, luego se ha tomado como valor de referencia el límite de detección, y con estos resultados es la muestra que más ha liberado. Sin tener en cuenta la muestra KOS t0 en la liberación de Mn, la muestra que más acumulado total de Mn presenta es CKOS t18, que libera alrededor de 45% más que KOS t18 y KOS t18 HC.

La liberación de Si incrementa con los tratamientos acelerados. Esto es la muestra que más libera es CKOS t18, seguido por la muestra KOS t0, que libera alrededor de 20% menos, sigue la muestra KOS t18 HC liberando 32% menos, y por último KOS t18, con un 45% menos de liberación total acumulada de Si respecto CKOS t18. La liberación de Si y Ca, tienen comportamientos inversos, esto es, la liberación de Ca ha sido máxima en la muestra KOS t18, y mínima en CKOS t18, en cambio la liberación de Si es máxima en la muestra carbonatada y mínima en KOS t18. Van Zomeren y otros [46] con el propósito de disminuir el pH de la escoria de convertidor LD, carbonatan la fracción 2-3,3mm en condiciones de saturación de agua y con dos tipos de escoria, la diferencia radicaba en el contenido de cal libre. Estudian la lixiviación de Vanadio, y encontraron que la liberación de V incrementa con la carbonatación del material, debido a que la fase que controla la lixiviación de V era C₂S. Mencionan que la disolución de los di-silicatos está condicionada por la presencia de portlandita, luego puesto que la carbonatación del material transforma primero la portlandita a calcita y en ausencia de buffer de Ca(OH)₂ comienza la disolución parcial de C₂S. Teniendo esto en cuenta, la muestra KOS t0, en estado fresco, ha liberado mucha cal proveniente de las fases ricas en calcio no fijada en silicatos, y según haya ido madurando, KOS t18 ha liberado menos cal y aún sin comenzar a disolver los silicatos, y con la carbonatación se aprecia una disminución drástica de liberación de Ca y aumento de Si, ya que los silicatos están alterados y se disuelven con mayor facilidad al no tener buffer de Ca(OH)₂.

De los elementos liberados por lavado, la muestra CKOS t18 ha sido la que menos Cl⁻, SO₄²⁻ y Cr ha liberado entre las diferentes muestras. La muestra KOS t18 HC ha liberado la máxima cantidad de Cl⁻ y SO₄²⁻, y CKOS t18 ha liberado 50% menos de Cl⁻ que KOS t18 HC, y 55% menos de SO₄²⁻. La muestra que más Cr ha liberado ha sido KOS t18, muy parecido a KOS t18 HC (5% menos) y la muestra carbonatada ha liberado 78% menos de Cr que la muestra KOS t18. Considerando que la carbonatación es un fenómeno de superficie de partícula [73], y el mecanismo de lixiviación de lavado afecta principalmente a la superficie, es lógico que los elementos que se liberan por lavado disminuyan con la carbonatación, puesto que la transformación mineralógica provocada por la carbonatación induce a productos menos solubles en la superficie, los elementos que son lavados estarán encapsulados en los mismos. Aunque el Mo ha sido liberado por lavado, con la carbonatación del material, su liberación ha aumentado, la máxima cantidad de Mo ha liberado KOS t18 HC, CKOS t18 ha liberado 19% menos, KOS t18 24% menos, y 39% menos ha liberado KOS t0.

Comparando los resultados de liberaciones de las muestras KOS t18 y KOS t18 HC, se concluye que la simulación de agua ácida en la percolación ha tenido efecto en la liberación de los elementos Al, Ca, Mg y Mo. Con la carbonatación del material se ha visto que las cantidades liberadas de Ca y Al bajan, y las cantidades emitidas de Mg y Mo aumentan. Utilizando lixiviante ácido, la liberación de Al y Ca baja, pero no tanto como carbonatando con anterioridad la muestra. Por otro lado, las cantidades de Mg y Mo lixiviadas aumentan con agua carbonizada. El procedimiento de simulación de agua ácida en percolación, se ha hecho siguiendo las pautas marcadas en el trabajo de Gurtubay y otros [74]. Los autores del citado artículo, comparan los resultados obtenidos en el ensayo de conformidad con la muestra sin tratar y los de percolación con agua carbónica (500mg CO₂/l), concluyen que hay buena correlación de los resultados obtenidos mediante diferentes procedimientos, y por lo tanto que el agua ácida no ha tenido un impacto significativo en el comportamiento de lixiviación.

5.6.4.4 Comparación de resultados de conformidad, percolación e intemperie

Por norma general, las liberaciones registradas en el ensayo de conformidad son superiores a las acumuladas en el ensayo de percolación, a mismo tamaño de partícula. Sólo en el caso de la liberación de Si, la cantidad acumulada liberada en las diferentes 7 fracciones de percolación ha estado por encima del obtenido en el ensayo de conformidad para todas las muestras ensayadas. La diferencia más acusada corresponde a la muestra KOS t18, ya que libera 83% menos de Si en conformidad que en percolación. Las otras dos muestras KOS t0 y CKOS t18 han liberado alrededor de la mitad menos que en conformidad. En el caso de cloruros, la muestras KOS t0 y KOS t18 han liberado menos (3% y 19% respectivamente) en conformidad que el total liberado en el ensayo de percolación, en cambio CKOS t18 ha liberado 8% más cloruros en conformidad que en percolación. La muestra CKOS t18 ha liberado casi un 20% menos de Mg en conformidad que en percolación.

En el caso de Mn, comentar que en el ensayo de percolación sólo ha liberado un 1% de la cantidad liberada en conformidad. Para los elementos Al, Ba, Cr, Cu, Mo y Zn la diferencia más acusada entre los resultados de conformidad y percolación se ha obtenido en la muestra carbonatada, CKOS t18, liberando en percolación 13%, 27%, 19%, 21%, 60% y 25% de la

cantidad liberada en conformidad respectivamente. Para Ca, F⁻ y SO₄⁻² la diferencia más alta se ha registrado en la muestra KOS t0, que libera en percolación 63%, 67%, 31% de la cantidad liberada en conformidad.

Las cantidades liberadas por el material a la intemperie, en el caso de Ba, Cl⁻, Cu y Mo las cantidades registradas están por encima de las liberaciones obtenidas a la misma relación L/S por todas las muestras en percolación. Además, en el caso de Ba y Cl⁻ la diferencia entre la liberación de la primera fracción a la intemperie y el acumulado en las tres primeras fracciones de percolación, de la muestra que más ha liberado, es superior a un orden de magnitud, en el caso del Cu, KOS a la intemperie ha duplicado la cantidad liberada acumulada en las tres primeras fracciones de percolación. En la segunda fracción a la intemperie, se han registrado liberaciones de Ba, Al, Ca, Mg, Cl⁻ y Cu más bajas en proporción a las registradas en la primera fracción, en cambio los elementos Cr, F⁻, Mn, Mo y Zn casi se han mantenido las concentraciones en la segunda fracción, y para Si y SO₄⁻² la segunda fracción ha liberado mucho más que en la primera, aunque la liberación baja en la tercera fracción. La tercera fracción, apenas hay aumento en la relación líquido sólido, y apenas hay saltos significativos en la liberación de ningún elemento, en general las liberaciones del material a la intemperie han bajado en la tercera fracción.

En todo esto, y sobre todo a la hora graficar, hay que tener en cuenta que a la hora de obtener la relación L/S, se ha considerado como líquido la precipitación total registrada, y es muy posible que la cantidad de líquido en la cubeta fuera inferior a la considerada, debido a la evaporación, y a las condiciones ambientales que pueden afectar el resultado y no están totalmente controladas. Mirando las curvas de liberaciones acumuladas del material a la intemperie llegamos a concluir que los patrones de las curvas de liberación cambian respecto a las extracciones en el laboratorio, consecuentemente se intuye que cambian los mecanismos de liberación. Así, comparando las curvas de liberaciones acumuladas con la recta de pendiente constante, se tiene que las liberaciones de Cr, F⁻, Mn, Mo, Zn y SO₄⁻² son debido a disolución y Ba, Al, Ca, Mg, Cl⁻ y Cu por lavado. O puede ser que el material se haya carbonatado en parte y a la hora de tomar la segunda fracción se tenga menos de Ba, Ca y Al, y esto hace que la respectiva curva de liberaciones acumuladas no siga el patrón de disolución, si no de lavado. Esto explicaría la subida de Si en la segunda fracción. Igualmente, este comportamiento se puede deber a que los iones disueltos en la cubeta se hayan carbonatado precipitando antes de ser recogidos para analizar.

5.7 Conclusiones

Analizados los resultados obtenidos en los diferentes ensayos de lixiviación, se extraen las siguientes conclusiones:

- En relación a los ensayos de conformidad – Caracterización de residuos

Se han realizado los ensayos de conformidad según UNE-EN 12457-2 [28], comparando las cantidades liberadas por KOS, a diferentes edades de maduración y carbonatado, con los límites permitidos por la legislación de valorización de escorias en Catalunya vigente, Decreto 32/2009 [135], y se concluye que desde una perspectiva ambiental, el material KOS a diferentes edades de maduración (t0, t18 y t18 carbonatado) es valorizable.

Los contenidos totales de Se, Cd y Hg en la digestión total de KOS t0 han estado por debajo del límite de detección del equipo de análisis. Comparando los contenidos totales de contaminantes presentes en KOS con los Niveles Genéricos de Referencia (NGR) para suelos contaminados en Catalunya, se puede decir que los contenidos totales de As, Ni, Pb y Sb en KOS, están por debajo de las respectivas cantidades máximas permitidas para suelos de "Otros usos" para la protección de la salud humana. Los contenidos de Cu y Zn presentes en KOS, exceden estos últimos valores, pero están por debajo de los niveles impuestos a un suelo urbano. El contenido de Mo en KOS, está por debajo de la cantidad permitida en suelos industriales para la protección humana. Las cantidades de Cr (III)+(VI) y Ba presentes en KOS están por encima de cualquier tipología de suelo para la protección humana. Esto es, la incorporación de KOS en suelo catalán, si se considera el material agregado como suelo, se debería de designar como suelo contaminado por las cantidades de Cr y Ba presentes.

El pH de los lixiviados obtenidos en los diferentes ensayos de conformidad ha estado por encima de 10,91, el pH mínimo corresponde a los lixiviados del material carbonatado. Por otro lado, los lixiviados más básicos, $\text{pH} = 11,82$, son del material envejecido durante 18 meses en bidones herméticos al agua, simulando el envejecido natural apilado a la intemperie.

En el proceso de envejecimiento a 18 meses, simulando las condiciones reales en que se practica, se dan reacciones químicas que generan hidróxidos solubles que elevaron el pH de los lixiviados.

Respecto a la influencia de tamaño de partícula en la lixiviación, con el ensayo de conformidad se concluye que sigue la regla general de a menor tamaño de partícula mayor liberación de constituyente.

Salvo en el caso de las emisiones de Mo, Cl⁻ y SO₄²⁻, hay menor cantidad liberada de metales contaminantes en los lixiviados de KOS t18 que los lixiviados del material fresco inicial, luego la maduración pasiva apilada a la intemperie supone una reducción de emisiones por lixiviación, pero menos acusada que la supuesta por carbonatación.

En el caso del calcio (Ca) el contenido en los lixiviados aumenta después de 18 meses de envejecimiento probablemente debido a las reacciones de hidratación de los silicatos cálcicos que generan, entre otros, hidróxido cálcico soluble.

- En relación al ensayo de dependencia de pH

Mediante el ensayo de dependencia pH se ha obtenido la capacidad neutralizadora ácida o básica (A/BNC) de KOS. En entornos muy ácidos, pH alrededor de 2,5, KOS t0, KOS t18 y CKOS t18 <2mm han consumido 12,4, 13,2 y 10,7 H⁺mol/kg respectivamente. La capacidad neutralizadora ácida de KOS es moderada, tirando a alta, según la clasificación de la norma Method 1313 [30]. Según la norma mencionada, el clinker de cemento potland tiene una capacidad neutralizadora de 24 H⁺mol/kg en pH igual a 2.

Con el tratamiento de carbonatación, el pH nativo del material ha bajado 1,35 unidades pH en el ensayo de dependencia pH (TMP < 2mm). Además, ha disminuido capacidad de neutralización ácida, siendo la bajada más acusada en el rango de pH por debajo de 6. Las curvas de A/BNC de KOS t0 y KOS t18 son prácticamente iguales, sobre todo por debajo

de pH 6. Parece que el envejecimiento aplicado de 18 meses no afecta de forma perceptible la capacidad neutralizadora de la escoria.

Las cantidades liberadas de Al, Ca, y Cu por las muestras KOS t18 y CKOS t18 <2mm en pH muy ácidos han alcanzado los contenidos totales obtenidos mediante el ensayo de ataque por agua regía.

En general, las cantidades liberadas de cada elemento en el ensayo de conformidad coinciden con las cantidades liberadas en el ensayo de dependencia pH con lixiviante neutro para la muestra correspondiente.

Las concentraciones de Mg, Cr, Cu y Zn en los lixiviados neutros de dependencia pH de KOS t0 han estado por debajo del límite de detección, en cambio en conformidad se ha registrado liberación. En cambio, las liberaciones de Mg, Mn, Cr y Cu en el ensayo de conformidad para la muestra triturada a 4mm y carbonatada (CKOS t18 < 4mm), han estado por encima de las liberaciones en dependencia pH neutro por la muestra triturada a 2 mm y carbonatada.

En el caso de Mn y Cr, los resultados han demostrado que con la carbonatación las cantidades liberadas disminuyen, luego al ser las muestras carbonatadas a menor tamaño de partícula, puede ser que haya carbonatado más y libere menos que la muestra carbonatada a mayor tamaño de partícula (conformidad). Para Si y SO_4^{2-} pasa lo opuesto, esto es, la muestra carbonatada a menor tamaño libera más que la muestra carbonatada para ensayar a conformidad (4mm). La liberación de Si aumenta con la carbonatación en entornos básicos, luego esto justificaría, que la muestra carbonatada a menor tamaño libere más Si que la muestra carbonatada y ensayada a conformidad.

Las muestras carbonatadas, en el ensayo de dependencia de pH, liberan menor cantidad de los elementos Mn, Ba, y Cr en un amplio rango de pH. En particular, los cloruros y sulfatos disminuyen en la muestra carbonatada en valores de pH del material. Este efecto de disminución de las liberaciones de los elementos mencionados está conforme con los resultados obtenidos en el ensayo de percolación y conformidad.

- En relación a los ensayos de percolación

Con las curvas acumuladas de liberaciones en el ensayo de percolación, se ha deducido que la liberación de Ba, F^- , Zn, Al, Ca, Mg, Mn y Si desde KOS es por disolución, en cambio Cl, SO_4^{2-} , Cr, Cu y Mo son por lavado.

Respecto a la correlación de resultados obtenidos en el ensayo de percolación y conformidad, se puede concluir que salvo excepciones el ensayo de conformidad registra concentraciones más altas que el ensayo de percolación, a misma relación L/S y tamaño de partícula. Las muestras KOS t0 y KOS t18 liberan más cloruros.

La simulación de lluvia ácida en la lixiviación, ha tenido efecto en la liberación de los elementos Al, Ca, Mg y Mo. Las cantidades de Al y Ca liberadas son inferiores a las registradas con lixiviante neutro, en cambio Mg y Mo aumentan.

Las curvas de liberaciones acumuladas del material a la intemperie no coinciden con los patrones obtenidos en los ensayos de percolación en laboratorio. Se tienen una primera liberación de Ba, Cl y Cu muy alto respecto a las liberaciones de todas las muestras a la

misma L/S. En la segunda fracción, resaltan las cantidades liberadas de Mo y SO_4^{2-} . La tercera fracción, la relación L/S tomada es demasiado baja para poder predecir alguna tendencia, la relación L/S acumulada con el material a la intemperie ha sido 1,34, en percolación es 10.

Respecto a Mo y F^- , en percolación se ha observado un ligero aumento de liberación con la carbonatación, de acuerdo con los resultados de conformidad.

Capítulo 6

Análisis de Ciclo de Vida

6.1 Introducción

La escoria de acería de Horno Arco Eléctrico es un residuo industrial de la producción de acero. En el Catálogo Europeo de Residuos CER [138], las escorias de acería están catalogadas dentro del apartado de Residuos de la industria del hierro y del acero, codificadas bajo el número 10 02 02 Escorias no tratadas.

La directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo sobre los residuos [9], tiene por objetivo principal *“establecer medidas destinadas a proteger el medio ambiente y la salud humana mediante la prevención o la reducción de los impactos adversos de la generación y gestión de los residuos, la reducción de los impactos globales del uso de los recursos y la mejora de la eficacia de dicho uso”*. En la misma directiva se define valorización de residuo cómo: *“cualquier operación cuyo resultado principal sea que el residuo sirva a una finalidad útil al sustituir a otros materiales que de otro modo se habrían utilizado para cumplir una función particular, o que el residuo sea preparado para cumplir esa función, en la instalación o en la economía en general”*.

La comunidad de Catalunya cuenta con una normativa de valorización de escorias siderúrgicas, Decreto 32/2009, de 24 de febrero, sobre la valorización de escorias siderúrgicas [135]. En el anexo IV de dicho decreto se recogen los usos admisibles de las escorias siderúrgicas valorizables como árido en obra civil, entre las cuales se encuentra la aplicación *“como subbalasto de vías férreas sobre suelos arcillosos o poco permeables, con una capa de escoria siderúrgica valorizable que no supere los 50 cm de grueso, siempre que ésta esté confinada, disponga de un cubrimiento superficial impermeable, y que esté recubierta por una capa superior de balasto”*. El planteamiento sobre el confinamiento de la capa de subbalasto, merma las posibilidades de uso de la escoria siderúrgica en este tipo de aplicaciones. No obstante, la escoria valorizable también puede ser usada en capes de bases y subbases sin ésta restricción. La necesidad de tener una capa impermeable se supone que es debido a la posible contaminación que puede generar en el suelo por emisión de contaminantes. No obstante, la escoria se define valorizable si cumple con los límites de lixiviación impuestos en el mismo decreto, por lo tanto, la contaminación posible queda limitada o acotada al declarar la escoria como valorizable.

El análisis del ciclo de vida (ACV) es una reconocida metodología para determinar la huella ecológica de un producto/servicio en todo o parte(s) de su ciclo de vida. El ACV tiene como marco normativo de referencia los estándares ISO 14040:2006 *Gestión ambiental. Análisis del ciclo de vida. Principios y marco de referencia* [141] que engloba los conceptos generales

de ACV y la ISO 14044:2006 *Gestión ambiental. Análisis del ciclo de vida. Requisitos y directrices* [142] que detalla los requisitos a cumplir en cada una de las etapas.

La metodología de ACV es útil en la toma de decisiones a la hora de gestionar los residuos. Es decir, es un instrumento imparcial a la hora de comparar las diferentes afectaciones ambientales que puedan ocasionar las diferentes alternativas de gestión (valorización o eliminación) de un residuo. Por otro lado, una vez que se opta por la recuperación o valorización del residuo, introduciendo como materia prima al mercado siguiendo las directrices de economía circular, el ACV puede contribuir en la elección de la mejor aplicación desde una perspectiva ambiental [143, 144].

6.2 Objetivos

El objetivo principal de este capítulo es evaluar el impacto ambiental que se genera al utilizar áridos siderúrgicos, reemplazando árido natural convencional, en una capa de subbalasto de vía ferroviaria construida en L'Hospitalet de Llobregat el año 2013.

En relación a los objetivos específicos, estos son los siguientes:

- Estudiar la viabilidad técnica de utilizar el árido siderúrgico en una capa de subbalasto. Para ello, por un lado, se van a realizar ensayos de caracterización básica necesarias para ejecutar la obra (FRX, DRX, densidad, absorción de agua y porosidad, Proctor y CBR). Por otro lado, se va a comprobar el cumplimiento de los requisitos recogidos en la legislación vigente en Catalunya referente al uso de las escorias de acería y a la capa de subbalasto de vía ferroviarias, siendo dichas leyes las siguientes:
 - ORDEN FOM/1269/2006, de 17 de abril, *por la que se aprueban los Capítulos 6 Balasto y 7 Subbalasto del Pliego de Prescripciones Técnicas Generales de materiales ferroviarios (PF)* [145].
 - El Artículo 510-Zahorras del Capítulo I-Capas Granulares de la Parte 5^a-Firmes del Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para Obras de Carreteras y Puentes (PG-3) [146].
 - DECRETO 32/2009, de 24 de febrero, *sobre la valorización de escorias siderúrgicas* [135].
- Realizar el análisis de ciclo de vida del proceso de valorización de una tonelada de árido siderúrgico en una planta de valorización. En este caso se ha tomado como referencia las instalaciones de la empresa ADEC GLOBAL S.L.
- Realizar el análisis de ciclo de vida de la entrega a pie de obra de material (designado en adelante como MASA, el cual es una mezcla de 70% en peso de árido siderúrgico y 30% en peso de fino calizo), para la ejecución de un metro cúbico de la capa de subbalasto.

6.3 Fundamentos del Análisis de Ciclo de Vida

6.3.1 Concepto del ACV

El análisis del ciclo de vida (ACV) es una reconocida metodología para determinar la huella ecológica de un producto o servicio en todo su ciclo de vida. El ACV de un producto/servicio es una metodología que identifica, cuantifica y caracteriza los diferentes impactos ambientales potenciales asociados a cada una de las etapas del ciclo de vida de un producto o servicio. Se cuantifican la extracción y consumo de materias primas (incluyendo energía), así como las emisiones al aire, agua y suelo, a lo largo de cada etapa del ciclo de vida. Una vez se tenga el inventario de entradas y salidas del sistema, se evalúa su contribución en las diferentes categorías de impacto ambiental.

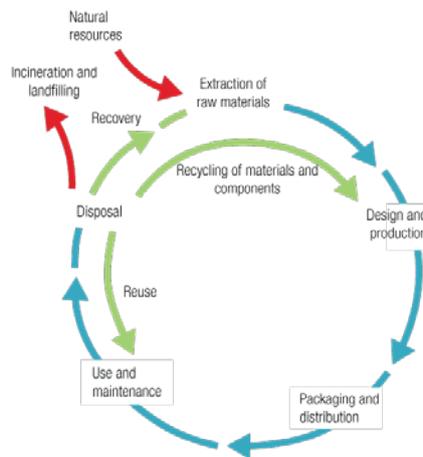


Figura 6.1: Ciclo de Vida de producto/servicio; Fuente: Life Cycle Initiative [147].

El desarrollo de ACV sobre un producto/servicio, proporciona información ambiental del objeto de estudio en todas las etapas de su ciclo de vida. Dicha información puede ser empleada en la toma de decisiones por parte del sector privado y/o público, luego es de aplicación en ambos sectores.

En el sector privado, como uso interno, puede ser útil como herramienta de planificación estratégica ambiental, en la gestión de residuos, en el diseño del producto, para comparar productos equivalentes, en la identificación de las causas del impacto ambiental ocasionado, etc. Publicando el ACV en el mercado, el sector privado mejora su imagen y marketing ambiental.

Las administraciones públicas utilizan el ACV en el desarrollo de legislación y políticas ambientales, en la gestión de residuos, en la detección de necesidades de investigación y establecimiento de prioridades, programas de eco-etiquetado, etc.

6.3.2 Evolución y Normativa de ACV

Las primeras tentativas de cuantificación de daños ambientales ocasionados por los productos/servicios, llegaron de mano de las empresas privadas productoras/proveedoras

de las mismas. Estos estudios se remontan a finales de 1960. En la década de los 70, con la crisis del petróleo, diferentes universidades e instituciones hacen estudios para minimizar tanto el consumo de recursos, así como la generación de residuos asociados a productos/procesos.

En 1979 fue fundada en el norte de América la fundación Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) [148], con el objetivo de establecer un marco común interdisciplinario para los temas ambientales. La SETAC fue uno de los propulsores en el desarrollo de la metodología y los criterios del ACV, en 1993 llega la definición de ACV y edita una serie de guías para la sistematización del ACV. Actualmente, dicha institución sigue liderando el tema publicando guías y recomendaciones de los aspectos vinculados con el ACV.

1993 se crea el comité técnico 207 (ISO/TC 207), dentro de International Standards Organisation (ISO) para desarrollar normativas internacionales para la gestión medioambiental. El subcomité SC 5 desarrolla la legislación referente al ACV. En consecuencia, en 1997 se publica por primera vez ISO 14040: Environmental management -- Life cycle assessment -- Principles and framework.

Esta norma, ISO 14040:1998 fue revisada el año 2006, y junto a la misma se publicó ISO 14044:2006, Environmental management – Life cycle assessment – Requirements and guidelines. Entre ambas normas dejaban anuladas la ISO 14041:1999, ISO 14042:2000 y ISO 14043:2000.

La ISO 14040:2006 describe los principios y la metodología de ciclo de vida (ACV) incluyendo: definición del objetivo y alcance del ACV, la fase de análisis de inventario del ciclo de vida (ICV), fase de evaluación del ciclo de vida (EICV), la fase de interpretación del ciclo de vida, informe y revisión crítica del ACV, limitaciones del ACV, la relación entre las fases de ACV y las condiciones de utilización de juicios de valor y de elementos opcionales. No describe la técnica de ACV en detalle, ni especifica metodologías para las fases individuales del ACV.

La norma ISO 14044 es utilizada para evaluar el ciclo de vida de los productos, generando los requisitos y directrices para llevar a cabo la evaluación.

Se puede decir, que el ACV tiene como marco normativo de referencia estos dos estándares, vinculados entre sí. La ISO 14040 es la que engloba los conceptos generales de ACV y la ISO 14044 detalla los requisitos en cada una de las etapas.

Según esta normativa referente, todo análisis de ciclo de vida está compuesto por 4 etapas, que son iterativas (ver Figura 6.2):

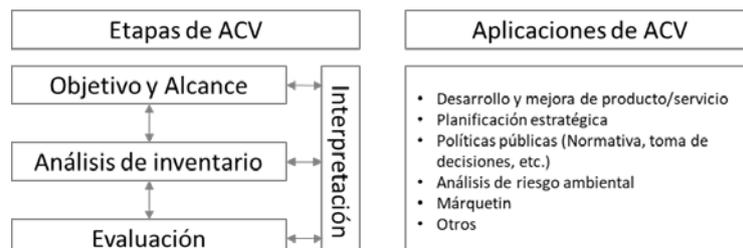


Figura 6.2: Etapas de un ACV y sus aplicaciones

6.3.3 Objetivo y alcance de ACV

En esta etapa es donde se exponen de forma exhaustiva el objetivo y alcance del estudio.

El objetivo es el apartado donde se definen el realizador y el destinatario del estudio; motivo por el que se desarrolla el ACV y tipo de información que se espera obtener del mismo; aplicación que va a tener y el uso que se le va a dar a los resultados obtenidos en el análisis.

El alcance debe reflejar la extensión, profundidad y detalle del estudio, y que el alcance sea suficiente para garantizar los objetivos marcados del ACV. La ISO 14040 aconseja que el alcance contenga la consideración y descripción de los siguientes puntos:

- Descripción del sistema de productos y de su funcionalidad.
- Determinación de la unidad funcional. El sistema de productos a analizar, tiene como objetivo el desarrollo de unos productos de salida, que cumplen cierta funcionalidad, puede arrojar productos con funcionalidad múltiple o varios productos. La selección de una única función del sistema de productos, y la cuantificación de la salida funcional escogida definen la unidad funcional del estudio. La unidad funcional es medible, y es la base de cálculo de todo el análisis, esto es, en los apartados de inventario y evaluación todos los datos del sistema se computarán en referencia a la unidad funcional.
- Establecer los límites del sistema. El sistema de productos, al ser una cadena de procesos unitarios conectados, en el alcance se deben establecer los límites del sistema, esto es constatar qué procesos entran en el marco del presente ACV.
- Las reglas de asignación: Esto es, si un sistema de producción lanza más de un producto, bajo qué criterio se asignan o reparten las cargas ambientales entre los productos funcionales. Ejemplo de ello lo tendríamos con los sub-productos obtenidos en una cadena de producción. La escoria de acería, si tuviera consideración de subproducto de la producción del acero, a la hora de hacer el ACV de 1t de acero, habría que indicar cómo se reparte la carga ambiental entre ambos productos, ya que junto a 1t de acero tendríamos entre 110-150kg de escoria.
- Tipos de impacto a evaluar, la metodología de evaluación y la interpretación.
- Requisitos que deben cumplir los datos del inventario, así como la calidad de los datos.
- Hipótesis y limitaciones del sistema caso de estudio.
- El alcance también debe incluir el tipo de revisión crítica a efectuar, si ésta es necesaria de acuerdo con los objetivos del estudio, y el tipo y formato del informe final.

6.3.4 Análisis de Inventario

Esta etapa comprende la obtención de datos y los procedimientos de cálculo para cuantificar las entradas y salidas del sistema de producción de estudio. Las entradas de un sistema de producto incluyen el uso de recursos (materias primas y energía), y las salidas serían el mismo producto y las emisiones a la atmósfera, suelo y aguas y la generación de residuos. La recopilación de los datos del inventario constituye el punto de partida de la etapa de Evaluación del Impacto del Ciclo de Vida.

El análisis de ciclo de vida de un producto/servicio se puede realizar a lo largo de todo su ciclo de vida (de la cuna a la tumba/cradle to grave), en este caso se cuantifica el impacto ambiental originado por cada etapa de todo ciclo de vida: desde la extracción de materias primas (incluyendo la energía) y su transporte a la producción, pasando por el diseño y producción, embalaje y distribución, uso y mantenimiento, hasta su disposición final, considerando en esta última etapa la reutilización, reciclaje, valorización y vertido o incineración (ver Figura 6.3).

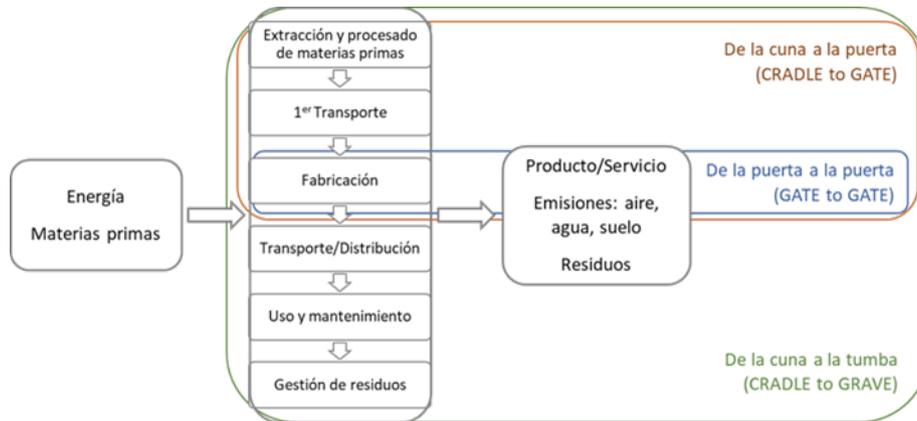


Figura 6.3: Etapas del proceso productivo

Dependiendo del objetivo y alcance del estudio, se puede realizar un análisis de ciclo de vida parcial, lo que se conoce por de la cuna a la puerta (cradle to gate), o de puerta a puerta (gate to gate), ver Figura 6.3.

En la fase del inventario, se deben cuantificar todas las etapas del proceso productivo incluidas en los límites del sistema, determinados en el alcance del estudio. Las principales etapas del ciclo de vida completo de un ACV son las mostradas en la Figura 6.3.

En esta etapa del estudio debe quedar especificado el origen de los datos, los requisitos de calidad que cumplen, y los procedimientos de cálculo utilizados para su obtención. La calidad de los datos, viene marcada en función de la fiabilidad, totalidad y la correlación temporal, geográfica y tecnológica de los mismos. Respecto a los procedimientos de cálculo utilizados, recalcar que cuando se tiene un sistema con varios productos salientes, las entradas (materia prima y energía) y salidas (emisiones al medio ambiente) se deben asignar por un procedimiento establecido a los diferentes productos salientes. El procedimiento de asignación seguido debe ser documentado.

6.3.5 Evaluación de ACV

La fase de evaluación asocia los resultados del inventario con los efectos ambientales a que dan lugar, con el fin de valorar la importancia de los potenciales impactos que generan. Se trata de asociar los datos del inventario con una serie de categorías de impacto ambiental y cuantificar el impacto ocasionado en cada una de ellas.

En esta etapa tienen lugar las fases de clasificación, caracterización, normalización y valorización, de las cuales las dos primeras son obligatorias:

- Clasificación: Los datos del inventario se asignan a diversas categorías de impacto, esto es, consiste en el agrupamiento de las cargas ambientales debidas al consumo de recursos y a la generación de emisiones y residuos, en función de los potenciales efectos ambientales que produce cada una de ellas.
- Caracterización: Cuantificación del efecto ambiental del sistema de producto en cada una de las categorías.
- Normalización: En esta fase, los resultados de caracterización se contrastan con un valor de referencia (p. ej.: los impactos ocasionados por una persona durante un día en cada una de las categorías, la carga ambiental ocasionado en cada una de las categorías de impacto por tener encendida una bombilla de 60W durante una hora, etc.). Después de hacer la normalización, todas las categorías de impacto quedan expresadas en la misma unidad (el valor de referencia), luego permite realizar la comparación entre las diferentes categorías.

Existen diferentes métodos para hacer la evaluación de ciclo de vida, pero básicamente se pueden clasificar en dos tipologías: las de “endpoint” y las de “midpoint”. Una diferencia importante entre los diferentes métodos de evaluación de impactos reside en la opción de analizar el efecto último del impacto ambiental, endpoint, o bien, considerar los efectos intermedios, midpoint.

Los métodos endpoint hacen una aproximación al problema del tipo “top-down”, es decir, permiten analizar y evaluar el impacto ambiental final causado al hombre y a los sistemas naturales. Se tienen tres categorías de impacto: Salud humana, Calidad de medio ambiente y Agotamiento de recursos, y todos los impactos ambientales ocasionados son clasificados y caracterizados en las tres categorías. Son metodologías orientadas a daños.

Los métodos “midpoint”, hacen una aproximación al problema del tipo “bottom-up”, es decir, a partir de las emisiones y consumo de recursos y energía, se definen unas categorías de impacto intermedios. Las categorías de impacto ambiental intermedias se hallan más cercanas a la intervención ambiental, permitiendo, en general, modelos de cálculo que se ajustan mejor a dicha intervención. Éstas proporcionan una información más detallada de qué manera y en qué punto se afecta el medio ambiente.

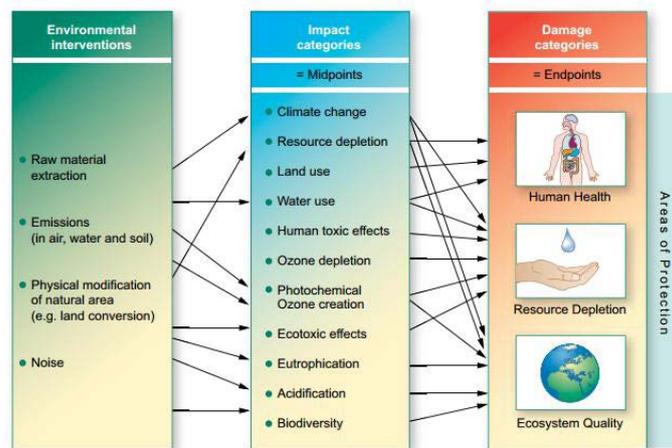


Figura 6.4: Categorías de impacto UNEP/SETAC. (Fuente: Global Guidance Principles for Life Cycle Assessment Databases. A basis for Greener Processes and Products [149]).

Uno de los métodos de evaluación más utilizados es el CML-IA 2001. En 2001, un grupo de científicos bajo la dirección de CML (Universidad de Leiden) propuso un conjunto de categorías de impacto y métodos de caracterización para la etapa de evaluación de impacto. En la metodología mid-point las categorías de impacto, con los respectivos indicadores, de la metodología CML-IA 2001 se describen a continuación:

Agotamiento de los recursos-minerales, recursos abióticos (*Depletion of abiotic resources*): Esta categoría de impacto se refiere a la protección del bienestar humano, la salud humana y la salud del ecosistema. Está relacionado con la extracción de minerales y combustibles fósiles debido a entradas en el sistema. Para cada extracción de minerales y combustibles fósiles (extracción de kilos equivalentes de antimonio) basado en la concentración de reservas y la tasa de la acumulación se determina el Factor de agotamiento abiótico (ADF). El alcance geográfico de este indicador es a escala global.

Cambio climático (*Climate change*): El cambio climático puede generar efectos adversos sobre la salud humana, la salud del ecosistema y bienes materiales. El cambio climático está relacionado con las emisiones de gases de efecto invernadero al aire. Los indicadores se expresan como potencial de Calentamiento Global para el horizonte temporal de 100 años (GWP100), en kg de dióxido de carbono/kg emisión. El alcance geográfico de este indicador es a escala global.

Agotamiento de la capa de ozono (*Stratospheric Ozone depletion*): Debido a agotamiento del ozono estratosférico, una mayor fracción de la radiación UV-B alcanza la superficie de la tierra. Esto puede tener efectos nocivos sobre la salud humana, salud animal, los ecosistemas terrestres y acuáticos, ciclos bioquímicos y materiales. Esta categoría está relacionada con las salidas del sistema. El modelo de caracterización es desarrollado por la Organización Meteorológica Mundial (OMM) y define el potencial de agotamiento del ozono de diferentes gases (kg CFC-11 equivalente/kg emisión). El alcance geográfico de este indicador es a escala global. El tiempo es infinito.

Toxicidad humana (*Human toxicity*): Se refiere a los daños potenciales de una unidad de química liberada en el ambiente. Se basa tanto en la toxicidad inherente de un compuesto como en su dosis potencial, no están incluidos los riesgos para la salud debidos a la exposición en el trabajo. Los indicadores de caracterización, potenciales de toxicidad humana (HTP), se calculan con el modelo USES-LCA (The Uniform System for the Evaluation of Substances adapted for LCA purposes), describiendo destino, exposición y los efectos de sustancias tóxicas para un horizonte de tiempo infinito. Para cada sustancia tóxica HTP se expresa como equivalentes de 1, 4-diclorobenceno/kg emisión. El alcance geográfico de este indicador determina el destino de una sustancia y puede variar entre la escala local y global.

Eco-toxicidad acuática de agua dulce (*Fresh-water aquatic eco-toxicity*): Esta categoría de impacto se refiere al impacto en los ecosistemas de agua dulce, como consecuencia de las emisiones de sustancias tóxicas al aire, agua y suelo. Los factores, Eco-toxicidad potencial (FAETP), se calculan siguiendo el modelo USES-LCA, describiendo destino, exposición y los efectos de sustancias tóxicas para un horizonte temporal infinito. Los factores de caracterización se expresan como equivalentes de 1, 4-diclorobenceno/kg emisión. El indicador se aplica a escala mundial/continental, regional y local.

Eco-toxicidad marina (*Marine eco-toxicity*): se refiere a impactos de sustancias tóxicas en los ecosistemas marinos.

Eco-toxicidad terrestre (*Terrestrial eco-toxicity*): se refiere a los efectos de sustancias tóxicas en los ecosistemas terrestres.

Formación de foto-oxidantes (*Photo-oxidant formation*): Se refiere a la formación de sustancias reactivas (principalmente ozono) que son perjudiciales para los ecosistemas y la salud humana. Los factores, (POCP), se calculan con el modelo de trayectoria de UNECE (United Nations Economic Commission For Europe) y se aplica a la emisión de sustancias al aire; kg equivalentes de etileno/kg de emisión. La duración es de 5 días y la escala geográfica varía entre la escala local y continental.

Acidificación (*Acidification*): Las sustancias ácidas causan una amplia gama de impactos sobre suelo, agua subterránea, agua superficial, organismos, ecosistemas y materiales (edificios). El factor potencial de acidificación (AP), aplicado a las emisiones al aire, se calcula con el modelo RAINS (Regional Acidification Information and Simulation), se expresa como equivalentes de kg SO₂ / kg emisión. El intervalo de tiempo es la eternidad y la escala geográfica varía entre la escala local y escala continental.

Eutrofización (*Eutrophication*): Incluye todos los impactos debido a los excesivos niveles de macronutrientes en el medio ambiente causados por las emisiones de nutrientes al aire, al agua y al suelo. El potencial de nutrición (NP) se basa en el procedimiento estequiométrico de Heijungs (1992), y se expresa en kg de PO₄ equivalentes/ kg de emisión. No se incluye el destino y la exposición, el tiempo es eternidad y la escala geográfica varía entre la escala local y continental.

6.3.6 Interpretación del ACV

La Interpretación es la fase de una ACV donde se combinan los resultados del análisis de inventario con la evaluación de impacto, de acuerdo a los objetivos y alcance del estudio.

Es habitual que los resultados de esta interpretación adquieran forma de conclusiones y recomendaciones para la toma de decisiones, de forma consistente con el objetivo y alcance.

6.4 Materiales

El estudio del análisis de ciclo de vida se realiza con la información obtenida de un tramo experimental de renovación de vía de tren, obra realizada por la empresa COMSA EMTE. Esta obra está ubicada en la estación de trenes de L'Hospitalet de Llobregat (ver Figura 6.5). Se trata de la prolongación de la vía M1, que tiene una longitud de 86 metros y 4,5 metros de ancho, ver Figura 6.6. En este tramo se realiza el reemplazo de la capa de subbalasto natural por una capa de subbalasto formada por árido siderúrgico y árido calizo. La mezcla óptima de árido siderúrgico, 70% en peso, y fino calizo, 30% en peso, se denomina MASA de aquí en adelante.

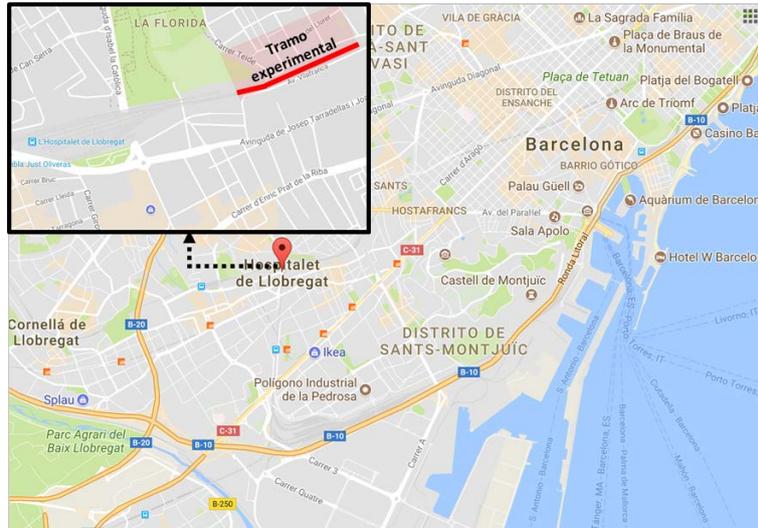


Figura 6.5: Ubicación del tramo experimental realizado con árido siderúrgico y árido calizo.

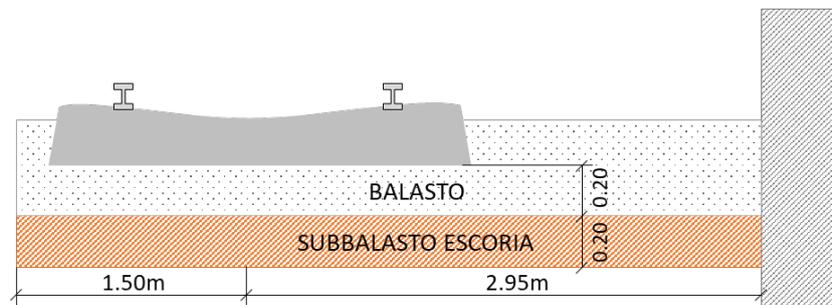


Figura 6.6: Esquema de sección de la renovación de la vía M1 en la estación de trenes de L'Hospitalet de Llobregat

6.4.1 Árido siderúrgico

El árido siderúrgico ha sido aportado por la empresa ADEC GLOBAL S.L., ubicada en Vallirana (Barcelona). ADEC GLOBAL valoriza la escoria originada en CELSA Barcelona S.L., Compañía Española de Laminación, situada en Castellbisbal (Barcelona). La escoria a valorizar proviene de la producción primaria del acero bajo en carbono, acero común, producida en horno de arco eléctrico en la etapa de fusión de la producción del acero. El proceso de valorización de esta escoria conlleva un enfriamiento rápido a base de agua en la misma planta de CELSA, a posteriori es transportada a la planta de ADEC GLOBAL para la recuperación de los restos de metales, y ser machacada y cribada en diferentes fracciones. La fracción 0/40mm, denominada ASA 0/40 en adelante, ha sido la utilizada en la mezcla para la obtención del material denominado MASA (70% árido siderúrgico y 30% árido calizo).

6.4.2 Árido Calizo Fino

El material utilizado en la mezcla es árido fino calizo, fracción 0/16mm, aportado por la misma compañía ADEC GLOBAL, proveniente de la cantera del FOJ ubicada, igualmente, en Vallirana, denominado como FCA 0/16 de aquí en adelante.

6.4.3 MASA

MASA es la mezcla de ASA 0/40 (70% en peso) y FCA 0/16 (30% en peso).

6.5 Metodología

Para poder realizar el análisis de ciclo de vida de la entrega de material MASA para construir un metro cúbico de subbalasto (y comparar con el impacto que conlleva la entrega de material convencional (caliza) para poder ejecutar el mismo tramo), primero se debe verificar que la mezcla MASA cumple con los requisitos de funcionalidad de dicha aplicación. Para ello se han llevado a cabo los siguientes ensayos básicos de caracterización, así como ensayos de comprobación de cumplimiento legislativo aplicable a la capa de subbalasto y al árido siderúrgico, y por último el ensayo de lixiviación para verificar que el material escoria de acería es valorizable ambientalmente.

6.5.1 Caracterización de material MASA para subbalasto

6.5.1.1 Caracterización básica

La composición química de ASA 0/40 y FCA 0/16 se ha determinado mediante Fluorescencia de Rayos X en polvo, FRX, utilizando un espectrómetro Philips PW 2400.

El árido siderúrgico está compuesto principalmente de hierro (39%), calcio (22%), silicio (12%) y aluminio (8,27%), ver Tabla 6.1. Presenta en menor medida, zinc, manganeso, azufre, magnesio y cromo. El material calcáreo fino de aportación, FCA 0/16, tiene una pérdida por calcinación del 45%, y principalmente está compuesto por calcio y magnesio. No hay pérdida por calcinación del árido siderúrgico debido a la alta concentración de Fe, puesto que el hierro metálico a partir de 400 °C se oxida, induciendo un aumento de peso.

Tabla 6.1: Composición química expresado en forma de óxidos en porcentaje de peso

Óxidos %	ASA 0/40mm	FCA 0/16	MASA
PPC	-	45,170	13,470
Fe ₂ O ₃	38,985	0,761	27,518
CaO	21,684	31,007	24,481
SiO ₂	11,650	2,590	8,932
Al ₂ O ₃	8,270	0,792	6,027
ZnO	4,864	-	3,405
MnO	4,598	0,077	3,242

SO ₃	3,769	0,134	2,679
MgO	2,756	19,356	7,736
Cr ₂ O ₃	1,889	-	1,322
TiO ₂	0,619	-	0,433
BaO	0,420	-	0,294
P ₂ O ₅	0,380	-	0,266
SrO	0,078	0,012	0,058
Na ₂ O	0,065	-	0,046
K ₂ O	0,055	0,102	0,069
ZrO ₂	0,027	-	0,019

La composición mineralógica de dichos materiales se ha obtenido mediante Difracción de Rayos X, DRX, en polvo. El equipo utilizado en este caso ha sido un ANalytical X'Pert PRO MPD Alpha1 con radiación Cu K α 1 ($\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$). La identificación de los compuestos mineralógicos se ha realizado con el banco de datos de difracción de polvo ICDD (International Center for Diffraction Date, Powder Diffraction File Search Manual, 1998) y con el software EVA 6, 0, 0, 1.

Los componentes mineralógicos principales en el árido siderúrgico son: Wuestite, Gehlenite, Magnetite, Silicatos de calcio, Larnite, Cal, Portlandita, Periclase y Brucita, los cuales están de acuerdo a la composición química obtenida, ver Figura 6.7.

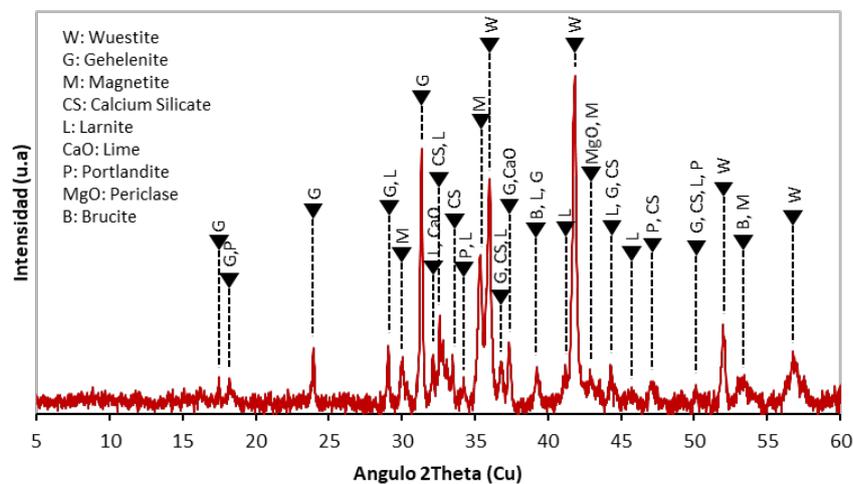


Figura 6.7: Espectro de difracción rayos X del árido siderúrgico

En el árido calcáreo de aportación, FCA 0/16, los componentes mineralógicos que se obtienen son Calcita (CaCO_3), Dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) y Cuarzo (SiO_2), ver Figura 6.8.

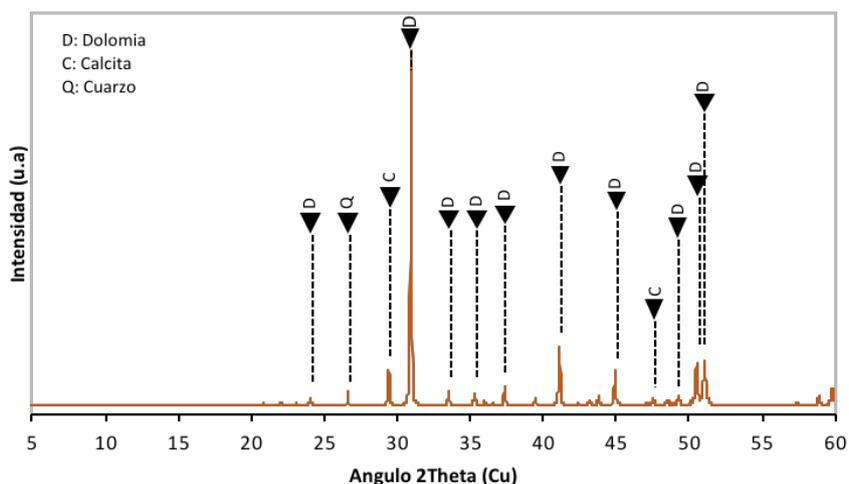


Figura 6.8: Espectro de difracción rayos X del árido calcáreo FCA 0/16

La densidad, absorción de agua y porosidad de los materiales se ha llevado a cabo según norma UNE-EN 1097-6: 2014 (Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y físicas de los áridos. Parte 6: Determinación de la densidad de partículas y la absorción de agua) [34].

Tabla 6.2: Densidad y absorción de agua de ASA 0/40 y FCA 0/16.

Propiedad	ASA 0/40		FCA 0/16	
	0,063/4 mm	4/40 mm	0,063/4 mm	4/16 mm
Densidad aparente (Mg/m3)	3,56	3,60	2,76	2,72
Densidad seca (Mg/m3)	3,35	3,32	2,68	2,68
Densidad S.S.S. (Mg/m3)	3,41	3,40	2,71	2,70
Absorción (%)	1,80	2,30	1,17	0,51

El ensayo Proctor se realiza según norma UNE 103501-1994 (Ensayo de compactación, Proctor modificado) [41]. La densidad máxima obtenida fue 2,82 g/cm³ con una humedad óptima de 5,38% en peso. La Figura 6.9 muestra la curva humedad versus densidad seca del ensayo Proctor modificado.

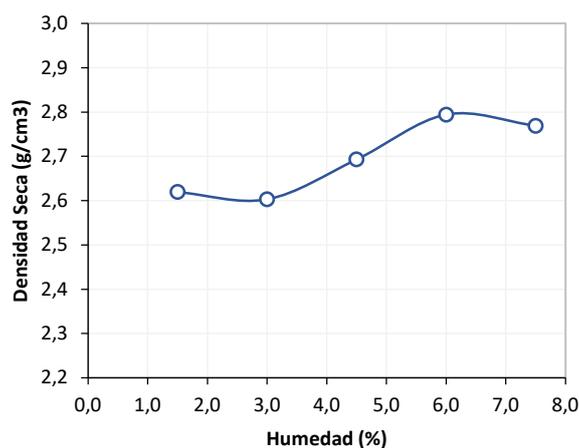


Figura 6.9: Proctor modificado de MASA

Para obtener el índice CBR del material de subbalasto (MASA), se han seguido las instrucciones de la norma UNE 103 502:1995 (Método de ensayo para determinar en laboratorio el índice C.B.R. de un suelo) [150].

En la Tabla 6.3 se muestran los resultados del ensayo CBR para el material MASA. La Figura 6.10 muestra las curvas de penetración del ensayo CBR.

Tabla 6.3: Resultados del ensayo CBR en MASA.

Propiedad	Muestra					
	1		2		3	
Humedad de compactación (%)	4,96		5,06		5,02	
Densidad seca (g/cm3)	2,59		2,53		2,49	
Sobrepeso (kg)	4,50		4,50		4,50	
Humedad después de inmersión (%)	6,58		6,37		6,10	
Agua absorbida (%)	1,62		1,32		1,08	
Expansión (%)	0,00		0,00		0,00	
Penetración (mm)	Q (KN)	CBR	Q (KN)	CBR	Q (KN)	CBR
2,50	10,79	81,00	13,24	100,00	14,72	111,00
5,00	22,07	110,00	23,54	117,00	26,49	132,00
CBR promedio	120					

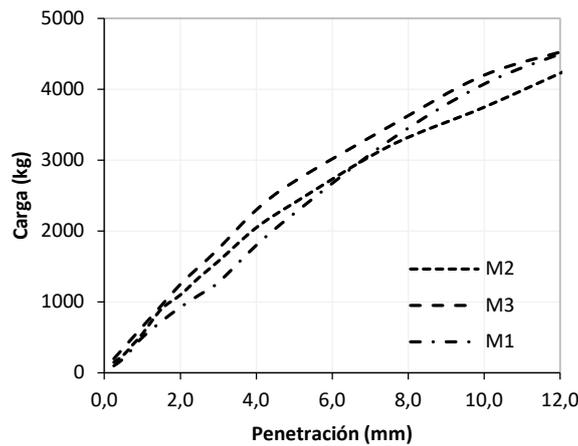


Figura 6.10: Curvas de penetración del ensayo CBR para MASA

6.5.1.2 Cumplimiento de las especificaciones legislativas aplicables a subbalasto, árido siderúrgico y escoria de acería

A continuación se detalla el cumplimiento de los requisitos técnicos dictados en el capítulo PF-7.-SUBBALASTO del pliego de prescripciones técnicas generales de materiales ferroviarios de la ORDEN FOM/1269/2006 [145].

6.5.1.2.1 Origen y naturaleza de los áridos

El árido siderúrgico ASA 0/40 y el calizo FCA 0/16 provienen de un proceso de cribado y machaqueo antes de su utilización, luego cumplen la normativa en lo referente a utilizar materiales de machaqueo.

El pliego de condiciones ferroviarias en vigor [145], dicta que el contenido de materia orgánica y sulfatos, según normas UNE 103204:1993 [151] y UNE 103-201:1996 [152] respectivamente, deberán ser inferiores al 0,2% en peso, de la fracción que pasa por el tamiz 2mm. Además, se realizará un análisis visual de lo retenido en este tamiz, para detectar posibles fragmentos de materia orgánica. La Tabla 6.4 recoge los resultados de contenidos de sulfatos, cloruros y materia orgánica, por los resultados obtenidos en estos ensayos MASA cumple con los requisitos para ser utilizado como material de subbalasto.

Tabla 6.4: Contenido de sulfatos, cloruros y materia orgánica de los materiales

Componente	ASA 0/40	FCA 0/16	MASA
Sulfatos solubles en agua (% SO ₃)	0,007	0,001	0,011
Sulfatos solubles en ácido (% SO ₃)	0,081	0,015	0,074
Azufre total (% S)	0,096	0,023	0,036
Cl ⁻ (%)	0,020	0,020	0,020
Materia orgánica (%)	-	0,112	-

La determinación del contenido de materia orgánica, según norma UNE 103204:1993 [151], en el caso de los áridos siderúrgicos no es aplicable debido a que éstos provienen de procesos térmicos a altas temperaturas, donde la posibilidad de material orgánico queda eliminada.

Por otro lado, el ensayo utilizando permanganato de potasio, no resulta útil en el caso de materiales con altos contenidos en hierro ya que éste reacciona con el permanganato, obteniéndose una alteración del resultado final.

6.5.1.2.2 Distribución de tamaño de partícula

La granulometría de los materiales ha sido determinada según norma UNE-EN 933-1 [33].

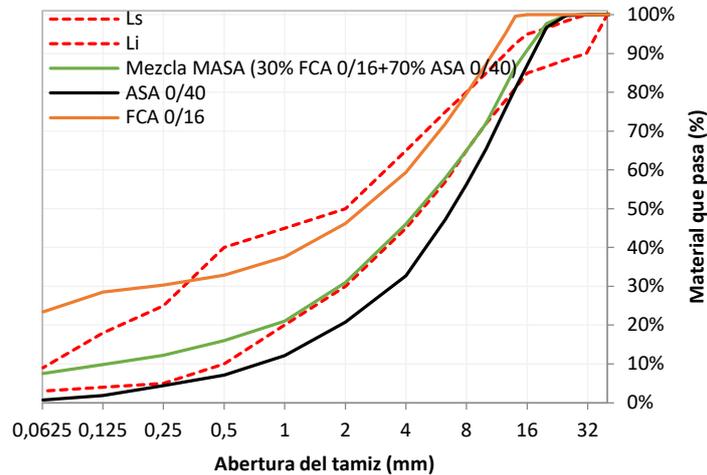


Figura 6.11: Curvas granulométricas de los materiales utilizados y los límites del huso granulométrico exigido al subbalasto [145].

Como se puede ver, la escoria por sí sola no cumple con el huso granulométrico exigido al material de subbalasto en el pliego de condiciones ORDEN FOM/1269/2006 [145], por lo que se optó por mezclar con un árido calizo, en una proporción de 30% en peso, lo que genera un material que cumple los requisitos granulométricos.

El pliego exige que el coeficiente de uniformidad $C_U = D_{60}/D_{10}$, será mayor o igual que 14 ($C_U \geq 14$), y que el coeficiente de curvatura $C_C = D_{30}^2/(D_{10} * D_{60})$, estará comprendido entre 1,0 y 3,0 ($1,0 \leq C_C \leq 3,0$). Se define D_x como tamaño de partícula tal que el x% en peso de la muestra tiene tamaño inferior a D_x . Los resultados de coeficiente de uniformidad, y curvatura del material MASA se recogen en la Tabla 6.5, el coeficiente de curvatura, C_c , es 4, ligeramente superior al 3 exigido en el pliego, no se le da mayor importancia ya que MASA cumple el huso granulométrico exigido.

Tabla 6.5: Coeficiente de uniformidad y curvatura de MASA

Material	D_{10}	D_{30}	D_{60}	$C_u = D_{60}/D_{10}$	$C_c = D_{30}^2/(D_{10} * D_{60})$
MASA	0,125	2	8	50	4

El equivalente de arena, según UNE-EN 933-8:2012 [153], será mayor de 45, para la fracción que pasa por el tamiz 2. En el caso de MASA, el equivalente de arena es 65%.

6.5.1.2.3 Resistencia al desgaste-fragmentación

El material de subbalasto debe cumplir, por un lado que el coeficiente de desgaste de Los Ángeles (L.A.) según norma UNE EN 1097-2:2010 [154] sea inferior a 28%. En el caso de MASA, el coeficiente de L.A. es 22%, luego cumple este requisito del pliego de prescripciones técnicas [145]. Por otro lado, el coeficiente Micro-Deval Húmedo (MDH) según Norma UNE-EN 1097-1:2011 [155] es 21%, menor al 22% exigido.

6.5.1.2.4 Permeabilidad

El pliego de prescripciones técnicas ferroviarias, la Orden FOM 1269/2006 [145] dicta que el coeficiente de permeabilidad vertical del subbalasto (K), compactado al 100% de la densidad máxima del Proctor Modificado, debe ser 10^{-6} m/s. El ensayo se realizó siguiendo lo descrito en el Anejo 3 del mismo pliego de condiciones, y el resultado obtenido para MASA fue: 2,06E-05 m/s. MASA no cumple con el requisito, aun así, el pliego de condiciones también añade que cuando el terreno natural y, en su caso, el terraplén sea insensible al agua, puede prescindirse del control de permeabilidad del subbalasto, como es el caso en el tramo estudiado

6.5.1.2.5 Puesta en obra

La orden FON1269/2006 [145] exige realizar los siguientes controles al material puesto en obra:

A cada lote de extendido seis ensayos de densidad según norma UNE 103-503: 1995 o ASTM ASTM D-2922: 1971 y de humedad natural (UNE 103-300:1993/ ASTM D-3017:1978). La media de los seis valores de densidad será mayor o igual que el 100% de la densidad máxima del Proctor Modificado obtenida en ese lote. Hasta dos de los seis valores podrán dar un resultado inferior al 100%, pero siempre superior al 98% de dicha densidad máxima. Los ensayos de humedad tendrán carácter indicativo y no constituirán por sí solos base de aceptación o rechazo. En la explanada de subbalasto construida con MASA, se realizaron 10 puntos de control, obteniendo una media 99,64% de compactación respecto el Proctor modificado ($2,82 \text{ g/cm}^3$) y humedad natural 4,26% en promedio, inferior a la humedad óptima (5,8%). Respecto a la humedad, indicar que la puesta en obra de MASA como capa de subbalasto se realiza en el mes de junio (2013), durante un periodo de altas temperaturas, por lo que consideramos que la humedad ha sido reducida por efecto de la evaporación.

Respecto a la deformabilidad y capacidad portante de la capa de subbalasto, el pliego exige lo siguiente: Un ensayo de placa de carga, según la norma española NLT-357:1998, realizando un primer ciclo de carga, una descarga y un segundo ciclo de carga, utilizando una placa de 300 mm de diámetro. Se cumplirá lo siguiente: $EV2 \geq 120 \text{ MPa}$ y $EV2/EV1 \leq 2,2$. En el tramo se realiza el ensayo de placa de carga sobre el subbalasto con MASA, obteniendo los siguientes resultados, ver Tabla 6.6.

Tabla 6.6: Resultados de placa de carga según NLT-357:1998

EV1 (MN/m ²)	EV2 (MN/m ²)	EV2/EV1
57,20	148,35	2,6

Como se puede observar se cumple la condición de $EV2 > 120$ MPa. No obstante, el valor de relación entre módulos es superior al exigido. Este comportamiento puede ser debido a una baja compactación, ya que un material que está mal compactado produce una deformación fuerte en el primer ciclo implicando que su módulo $E1$ sea pequeño. En cambio, en la recarga la deformación remanente es baja y el valor de $E2$ es elevado, provocando una relación entre módulos elevada. Otra situación que puede explicar que no se cumpla la relación entre módulos es que la capa de material sea muy rígida. Este último motivo se toma como referencia ya que los valores de densidad de compactación obtenidos son correctos.

En el Pliego de prescripciones técnicas generales para obras de carreteras y puentes, PG3, en el artículo 510-Zahorras de la parte 5- Firmes y Pavimentos [146], a la zahorra constituida por árido siderúrgico le impone:

6.5.1.2.6 Expansión

El árido siderúrgico de acería deberá presentar una expansividad inferior al cinco por ciento ($< 5\%$ obtenido según Norma UNE-EN 1744-1).

Se realiza el ensayo de expansión acelerada a vapor según la norma UNE EN 1744-1 [17] para comprobar la estabilidad volumétrica del árido siderúrgico ASA 0/40 y la mezcla MASA.

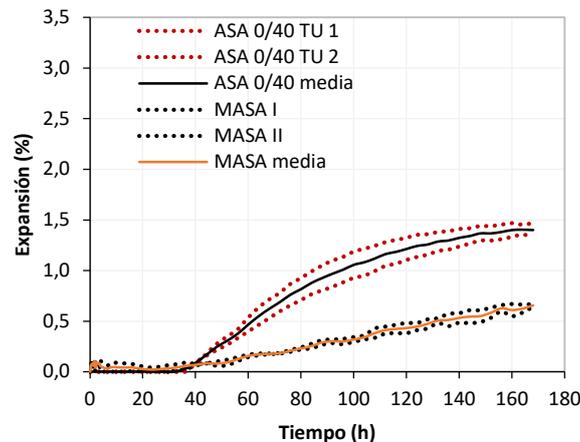


Figura 6.12: Curva expansión de árido siderúrgico y la mezcla MASA

La Figura 6.12 muestra los resultados de expansión acelerada. El árido siderúrgico y la mezcla del mismo, con una expansión inferior a 1,5% y 0,7% en volumen respectivamente, cumplen con las exigencias del PG3.

El Índice Granulométrico de Envejecimiento (IGE) (NLT-361) será inferior al uno por ciento ($< 1\%$). El resultado de dicho ensayo sobre el árido siderúrgico ASA 0/40 es 0%.

El contenido de cal libre (UNE-EN 1744-1) será inferior al cinco por mil ($< 5\text{‰}$). El resultado de cal libre del árido siderúrgico ASA 0/40 es inferior a 0,20%, por debajo de la cantidad de cal libre exigida, 0,5%.

6.5.1.2.7 Ensayo de conformidad de lixiviación

La legislación vigente en Catalunya, DECRETO 32/2009, de 24 de febrero, sobre la valorización de escorias siderúrgicas [135] impone:

Para que la escoria se pueda valorizar, se debe cumplir que la liberación de determinados contaminantes según el ensayo UNE-EN 12457-4 [28] estén por debajo de los límites establecidos.

Tabla 6.7: Liberación de contaminantes según UNE-EN 12457-4 [28] y sus límites según DECRETO 32/2009 [135]

Elemento	ASA 0/40		MASA		Decreto 32/2009
	(mg/kg)	Desv. Est.	(mg/kg)	Desv. Est.	(mg/kg)
As	< LD	0,000	< LD	0,00	0,50
Ba	3,44	0,126	4,29	0,31	20,00
Ca	652,65	26,775	771,83	40,86	
Cd	< LD	0,000	< LD	0,00	0,04
Cl ⁻	52,54	1,636	74,32	2,75	800,00
Cr	0,20	0,014	0,12	0,10	0,50
Cu	0,21	0,021	0,10	0,08	2,00
F ⁻	< LD	0,000	< LD	0,00	18,00
Hg	< LD	0,000	0,00	0,01	0,01
Mo	0,14	0,004	0,17	0,02	0,50
Ni	< LD	0,000	0,10	0,13	0,40
Pb	0,14	0,022	0,03	0,01	0,50
Sb	< LD	0,000	< LD	0,00	0,06
Se	0,05	0,000	< LD	0,00	0,10
SO ₄ ²⁻	281,74	10,799	124,91	8,04	1000,00
Zn	3,36	0,462	0,48	0,21	4,00

*<LD:= Por debajo del límite de detección del equipo de análisis de lixiviados.

La Tabla 6.7 presenta el promedio de tres réplicas de material ensayadas según el test de lixiviación de conformidad [28]. Todas las liberaciones de ASA 0/40 están por debajo de los límites definidos por la legislación de valorización de escorias en Catalunya, *DECRETO 32/2009, de 24 de febrero, sobre la valorización de escorias siderúrgicas* [135], posibilitando así la valorización de las escorias para ser utilizados como árido en obra civil. Además, las liberaciones de cada elemento están también por debajo de los límites expuestos a residuos para que puedan depositarse en vertederos inertes según la *DECISIÓN DEL CONSEJO (2003/33/CE) de 19 de diciembre de 2002 por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos* [156]. Por lo último, en caso de no ser valorizada la escoria, los gestores del residuo podrían depositar las mismas en vertederos controlados de material inerte.

6.5.2 Análisis de ciclo de vida

6.5.2.1 Objetivo y alcance de ACV

Estudiar el impacto ambiental ocasionado por la utilización de MASA en la capa de subbalasto de una vía ferroviaria.

Por un lado, se va analizar el impacto ambiental de la valoración de una tonelada de escoria de acería en la planta valorizadora ADEC GLOBAL.

Por otro lado, comparar el análisis de ciclo de vida debido a la entrega de material a pie de obra (cradle to gate) para la construcción de 1m^3 de subbalasto. Los impactos ambientales a comparar son los asociados a la entrega de material necesario para la construcción de un metro cúbico de subbalasto, teniendo en cuenta que el tramo tiene una longitud lineal de 86m, amplitud de 4,45m y espesor de 20cm. Los materiales son, por un lado, material convencional, zahorra caliza extraída de una cantera de Cataluña, y por otro lado el material MASA, estudiada su idoneidad técnica para su aplicación en capa de subbalasto.

6.5.2.2 Unidad funcional

Como se ha mencionado, primero se va a evaluar el análisis de ciclo de vida de la producción de una tonelada de árido siderúrgico. Esto es, el impacto ambiental ocasionado por el preciso tratamiento de valorización que se lleva a cabo en la planta de valorización de escorias ADEC GLOBAL S.L. En este caso, la unidad funcional es la 1tonelada de árido siderúrgico (1t).

En el caso del análisis de la entrega de material a pie de obra para construir un metro cúbico del subbalasto de la vía ferroviaria, la unidad funcional es 1m^3 de subbalasto.

6.5.2.3 Límites del sistema

ADEC GLOBAL S.L. Ubicada en Carrer Garraf, 29, 08759 Vallirana, Barcelona valoriza la escoria de horno arco eléctrico producida por la compañía CELSA Barcelona en el Polígono Industrial San Vicente, Carrer Ferralla, 12, 08755 Castellbisbal, Barcelona, con una distancia de 17,3km entre ambas localizaciones.

Como se ha mencionado con anterioridad, la escoria de acería tiene una consideración de residuo (Código LER 100202 Escorias no tratadas) de la producción del hierro y acero. Por lo tanto, si no fuera a valorizarse, se depositaría en un vertedero apropiado. Los vertederos controlados que se pueden encontrar en Barcelona son:

08719 Castellolí (Barcelona) (31,8km desde Celsa Barcelona)

08460 Santa Maria de Palautordera (60,3km)

A la hora de hacer el análisis de ciclo de vida de la valorización de la escoria en la planta de ADEC Global se han tenido en cuenta las siguientes suposiciones:

- No se ha computado el transporte desde Celsa a ADEC GLOBAL, ya que la planta valorizada está a menos distancia que los vertederos controlados.

- Se ha hecho el estudio de la producción o valorización de una tonelada de escoria. En este caso, en el inventario se han computado el consumo de diésel y electricidad de la maquinaria e infraestructura utilizada. Además, se han añadido las emisiones al agua debido a la lixiviación.
- En el inventario de la valorización de una tonelada de escoria, se han restado los impactos asociados al depósito de la misma cantidad de material en un vertedero controlado. Se ha demostrado, con los resultados obtenidos en los ensayos de lixiviación (ver Tabla 6.7), que el material se puede considerar como material inerte. Por lo tanto, se van a restar los impactos ambientales propios de los trabajos relacionados con el vertido del material en un vertedero inerte.

En la planta valorizadora, con una recepción de 280 mil toneladas de escoria, para el cribado y trituración de la escoria se utilizan los siguientes equipos, con sus consumos asociados, recogidos en la Tabla 6.8:

Tabla 6.8: Equipos, y respectivos consumos, utilizados en ADEC GLOBAL S.L en la valorización de escorias

Equipo	Rendimiento		Consumo		
Pre-siever MS-15D	250	t/h	Gasoil	17	l/h
Crusher 110 EVO	200	t/h	Gasoil	32	l/h
Siever MS-19D	120	t/h	Gasoil	17	l/h
Overband	2220	Kwh/mes			
Escoria Recibida	280000	t/año			

Los datos mostrados en la tabla anterior (Tabla 6.8) son valores reales de los consumos de los equipos utilizados. En la Figura 6.13 se muestra el proceso que se lleva a cabo en dicha planta para realizar la valorización de la escoria siderúrgica.

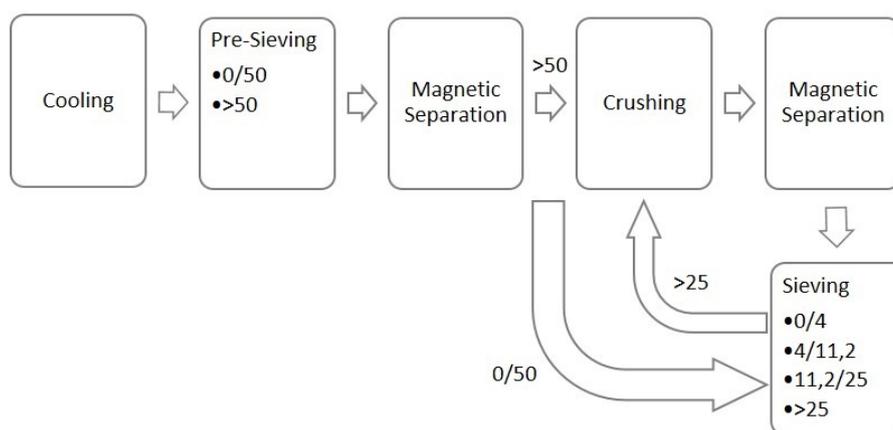


Figura 6.13: Esquema del proceso de valorización de escoria de HAE en ADEC GLOBAL S.L.

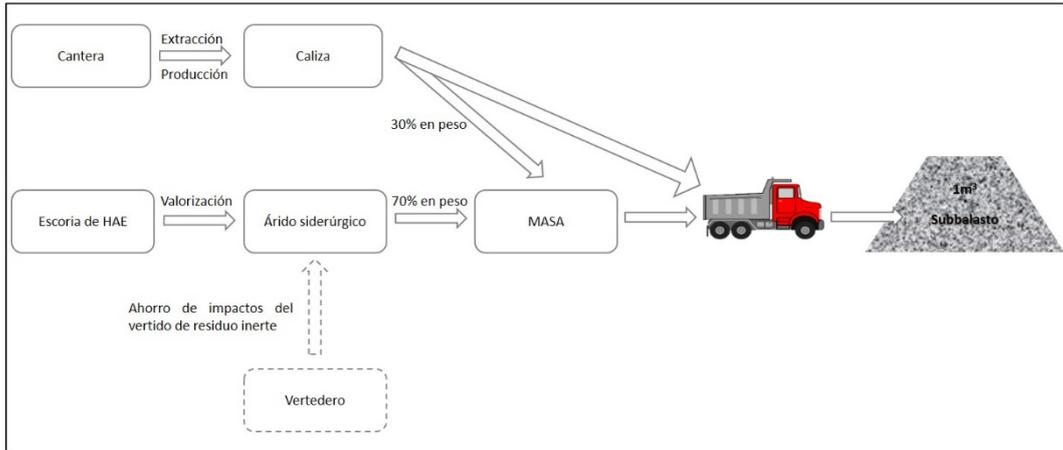


Figura 6.14: Límites del sistema analizado mediante ACV

6.5.2.4 Evaluación del análisis

El análisis de ciclo de vida se ha hecho mediante la herramienta Simapro PhD 8.1.1.16, utilizando la base de datos ecoinvent version 3, y el método utilizado para la evaluación ambiental ha sido CML-IA baseline V3.03/EU25.

6.5.2.5 Análisis de sensibilidad

Para evaluar los diferentes parámetros sujetos a las especificaciones de esta obra, se han realizado los siguientes casos de estudio:

- Ampliar la distancia desde la ubicación de acopio de material en la obra a la cantera de material convencional en un 50% más que la distancia a la planta valorizadora de árido siderúrgico ADEC GLOBAL.
- Dado que la capacidad portante del árido siderúrgico es superior al material convencional, y el mínimo espesor exigido a la capa de subbalasto es de 15cm, se ha hecho la comparación entre un subbalasto construido con MASA de espesor 15cm, y subbalasto de 20cm construido con material convencional caliza. La comparación se ha hecho en las mismas condiciones, esto es, la entrega de material a pie de obra para ejecutar el subbalasto de 86m de longitud y 4,5m de ancho.

6.6 Resultados y Discusión

6.6.1 Inventario del análisis

6.6.1.1 Valorización de 1t de árido siderúrgico

Los consumos de materia prima, las emisiones al agua por lixiviación y energía necesaria para la valorización de una tonelada de escoria se han parametrizado/introducido en Simapro de la siguiente forma, ver Tabla 6.9:

Tabla 6.9: Inventario del análisis de ciclo de vida de la valorización de 1t de árido siderúrgico

Materials/fuels	
Diesel, burned in building machine {GLO} processing Alloc Def, U (MJ)	13,256
Electricity/heat	
Electricity, high voltage {ES} production mix Alloc Def, U (kWh)	0,095
Emissions to water (mg)	
Arsenic	0
Barium	3440
Calcium	652650
Cadmium	0
Chloride	52540
Chromium	200
Copper	210
Fluoride	0
Mercury	0
Molybdenum	140
Nickel	0
Lead	140
Antimony	0
Selenium	50
Sulfate	281740
Zinc	3360

Considerando que la valorización de 1t de escoria de acería supone el ahorro de al menos (sin considerar las mermas del proceso de valorización) una tonelada de material a depositar en vertedero inerte, se obtiene el inventario de la valorización de una tonelada de escoria considerando el ahorro en vertedero inerte, ver Tabla 6.10.

Tabla 6.10: Inventario del análisis de ciclo de vida de la valorización de 1t de árido siderúrgico, considerando el ahorro de 1t de vertido inerte

Materials/fuels	
Valorización de 1T Árido siderúrgico (t)	1
Waste to treatment	
Inert waste, for final disposal {CH} treatment of inert waste, inert material landfill Alloc Def, U (t)	-1

6.6.1.2 1m³ de Subbalasto

La mezcla MASA está compuesta por 70% en peso de árido siderúrgico y 30% de finos calizos. A la hora de hacer el inventario de 1m³ de subbalasto, los finos calizos se han parametrizado mediante la siguiente opción disponible en la base de datos de ecoinvent 3: Calizo, triturado y lavado.

Se necesitan 215,84t de MASA para la ejecución de 86*0,20*4,5m³ de subbalasto, para mezclar estas cantidades se han computado 8h de pala cargadora en la planta valorizadora.

Se ha tenido en cuenta, la densidad de compactación de MASA una vez colocada, 2,82g/cm³. A la hora de hacer la comparación con calizo, se ha tomado como densidad de compactación 2,3g/cm³ como referencia.

El transporte se ha simulado con camiones de 16-32 metric ton EURO5 (European emission regulation class). La distancia desde la planta valorizadora a pie de obra, L'Hospitalet es de 28,8 km.

Las Tabla 6.11 y Tabla 6.12 recogen la parametrización del inventario en Simapro, sin considerar el ahorro de vertido de material y considerándolo respectivamente.

Tabla 6.11: Inventario del análisis de ciclo de vida de MASA para la ejecución de 1m³ de subbalasto

Materials/assemblies	
LimestoneSpain (t)	0,843
Valorización de 1T Árido siderúrgico (t)	1,967
Diesel, burned in building machine {GLO} market for Alloc Def, U (MJ)	86,206
Processes	
Transport, freight, lorry 16-32 metric ton, EURO5 {RER} transport, freight, lorry 16-32 metric ton, EURO5 Alloc Def, U (tkm)	81,216

Tabla 6.12: Inventario del análisis de ciclo de vida de MASA para la ejecución de 1m³ de subbalasto, considerando el ahorro de vertido de material inerte.

Materials/assemblies	
LimestoneSpain (t)	0,843
Valorización_Inert landfill avoided (t)	1,967
Diesel, burned in building machine {GLO} market for Alloc Def, U (MJ)	86,206
Processes	
Transport, freight, lorry 16-32 metric ton, EURO5 {RER} transport, freight, lorry 16-32 metric ton, EURO5 Alloc Def, U (tkm)	81,216

6.6.2 Evaluación del impacto

6.6.2.1 1T de árido siderúrgico en ADEC GLOBAL

Cómo se puede observar en la Tabla 6.13 columna *Valorización de 1t Árido siderúrgico*, los lixiviados de la escoria ocasionan impacto en las categorías Human toxicity, Fresh water aquatic ecotox, Marine aquatic ecotoxicity y Terrestrial ecotoxicity. Por otro lado, debido a que los equipos utilizados en el cribado y trituración consumen Diesel mayoritariamente, la carga ambiental más fuerte es ocasionada por el combustible de maquinaria.

Tabla 6.13: Resultados de la fase de caracterización por categoría de impacto para la valorización de 1t de árido siderúrgico.

Categoría de impacto	Total	Valorización de 1t Árido siderúrgico	Diesel, burned in building machine {GLO} processing Alloc Def, U	Electricity, high voltage {ES} production mix Alloc Def, U
Abiotic depletion (kg Sb eq)	4,54E-09	0,00E+00	3,52E-09	1,02E-09
Abiotic depletion (fossil fuels) (MJ)	1,86E+01	0,00E+00	1,80E+01	6,16E-01
Global warming (GWP100a) (kg CO2 eq)	1,21E+00	0,00E+00	1,16E+00	4,35E-02
Ozone layer depletion (ODP) (kg CFC-11 eq)	2,25E-07	0,00E+00	2,18E-07	6,33E-09
Human toxicity (kg 1,4-DB eq)	5,81E+00	5,74E+00	5,60E-02	7,77E-03

Fresh water aquatic ecotox. (kg 1,4-DB eq)	1,57E+00	1,55E+00	1,08E-02	4,72E-03
Marine aquatic ecotoxicity (kg 1,4-DB eq)	4,61E+03	4,52E+03	4,89E+01	3,80E+01
Terrestrial ecotoxicity (kg 1,4-DB eq)	2,14E-04	2,86E-21	1,77E-04	3,70E-05
Photochemical oxidation (kg C2H4 eq)	2,25E-04	0,00E+00	2,14E-04	1,05E-05
Acidification (kg SO2 eq)	9,20E-03	0,00E+00	8,94E-03	2,57E-04
Eutrophication (kg PO4 ⁻⁻⁻ eq)	2,08E-03	0,00E+00	1,99E-03	9,58E-05

Tabla 6.14: Resultados de la fase de caracterización por categoría de impacto para la valorización de 1T de árido siderúrgico considerando el ahorro de vertido de 1T de material inerte.

Categoría de impacto	Total	Valorización de 1t Árido siderúrgico	Ahorro vertido inerte
Abiotic depletion (kg Sb eq)	-3,69E-09	4,54E-09	-8,23E-09
Abiotic depletion (fossil fuels) (MJ)	-1,97E+01	1,86E+01	-3,83E+01
Global warming (GWP100a) (kg CO2 eq)	-1,35E+00	1,21E+00	-2,56E+00
Ozone layer depletion (ODP) (kg CFC-11 eq)	-2,24E-07	2,25E-07	-4,49E-07
Human toxicity (kg 1,4-DB eq)	5,66E+00	5,81E+00	-1,51E-01
Fresh water aquatic ecotox. (kg 1,4-DB eq)	1,51E+00	1,57E+00	-5,57E-02
Marine aquatic ecotoxicity (kg 1,4-DB eq)	4,37E+03	4,61E+03	-2,40E+02
Terrestrial ecotoxicity (kg 1,4-DB eq)	-2,92E-04	2,14E-04	-5,06E-04
Photochemical oxidation (kg C2H4 eq)	-5,89E-04	2,25E-04	-8,14E-04
Acidification (kg SO2 eq)	-9,96E-03	9,20E-03	-1,92E-02
Eutrophication (kg PO4 ⁻⁻⁻ eq)	-2,23E-03	2,08E-03	-4,31E-03

En este último caso (Tabla 6.14), a la hora de hacer el inventario, por cada tonelada de escoria valorizada se supone que la misma cantidad de material no se deposita en un vertedero inerte. La evaluación total, salvo en las categorías afectadas por los lixiviados de la escoria (Human toxicity, Fresh water aquatic ecotox, Marine aquatic ecotoxicity) es negativa. Hay que mencionar, que el proceso “Inert waste, for final disposal {CH}| treatment of inert waste, inert material landfill | Alloc Def, U” de Ecoinvent 3, no considera lixiviados. Por lo tanto, si simuláramos el vertido de la escoria en un vertedero inerte, habría que añadir a este proceso, los lixiviados ocasionados por el depósito del material. Dicho esto, y con los resultados de la evaluación, se puede afirmar que la valorización de una tonelada de escoria, supone menor carga ambiental que su disposición final en un vertedero inerte.

Por otro lado, se ha hecho la comparación de la valorización de la escoria, sin considerar el ahorro de los impactos ocasionados por la deposición de material en vertedero inerte y considerándolos, con el impacto ambiental que supone la producción de una tonelada de material calizo. Este último evaluado obteniendo los datos desde la base de datos de ecoinvent 3, y modificando los consumos energéticos y de agua a valores españoles.

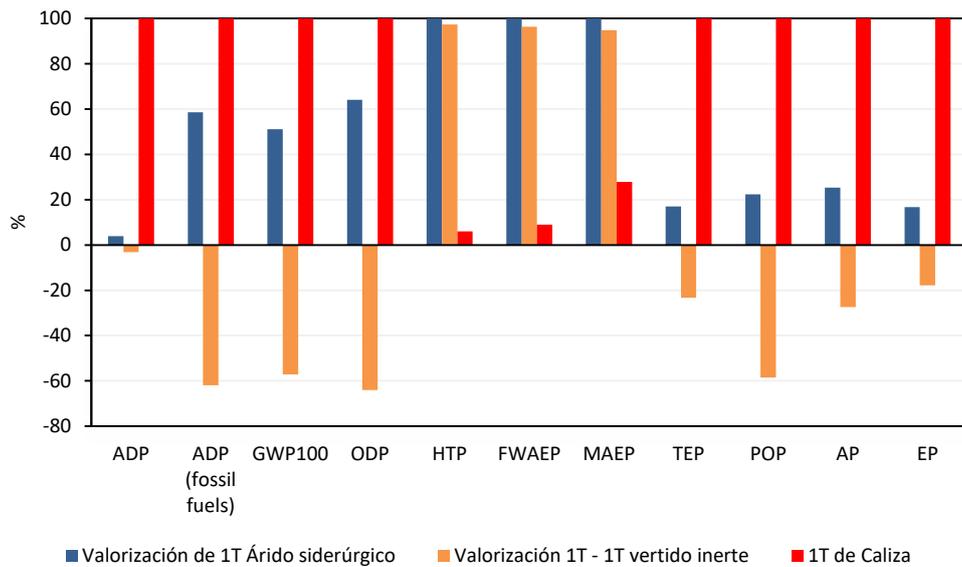


Figura 6.15: Comparación de la producción de una tonelada de árido siderúrgico (sin tener en cuenta el ahorro de vertido y considerando el ahorro) y una tonelada de material calizo.

Como se puede observar en la gráfica anterior, ver Figura 6.15, el impacto ambiental que supone la producción de una tonelada de caliza es superior a la valorización de una tonelada de árido siderúrgico en todas las categorías de impacto, salvo las tres categorías afectadas por los lixiviados de la escoria. Cabe destacar, que en la categoría de Calentamiento Global (GWP100), la categoría de impacto más importante actualmente debido a la problemática del cambio climático, el impacto ocasionado por la producción de una tonelada de caliza es casi el doble al ocasionado por la valorización de una tonelada de árido siderúrgico, sin tener en cuenta el ahorro de vertido en vertedero inerte.

6.6.2.2 1m³ de subbalasto:

El impacto ambiental ocasionado por la entrega de material a pie de obra para ejecutar un metro cúbico de subbalasto, caracterizado en las 11 categorías, es la que se muestra en la Tabla 6.15.

Tabla 6.15: Resultados de la fase de caracterización por categoría de impacto para la valorización de 1m³ de subbalasto.

Categoría de impacto	Total	Limestone Spain	Valorización de 1t Árido siderúrgico	Transporte	Diesel (Pala mezcladora)
Abiotic depletion (kg Sb eq)	1,85E-07	9,72E-08	8,92E-09	5,58E-08	2,29E-08
Abiotic depletion (fossil fuels) (MJ)	3,53E+02	2,68E+01	3,66E+01	1,72E+02	1,17E+02
Global warming (GWP100a) (kg CO2 eq)	2,33E+01	1,99E+00	2,37E+00	1,13E+01	7,57E+00
Ozone layer depletion (ODP) (kg CFC-11 eq)	4,25E-06	2,95E-07	4,42E-07	2,09E-06	1,42E-06
Human toxicity (kg 1,4-DB eq)	1,69E+01	2,97E-01	1,14E+01	4,86E+00	3,64E-01

Fresh water aquatic ecotox. (kg 1,4-DB eq)	3,50E+00	1,19E-01	3,08E+00	2,34E-01	7,00E-02
Marine aquatic ecotoxicity (kg 1,4-DB eq)	1,15E+04	1,08E+03	9,06E+03	9,93E+02	3,18E+02
Terrestrial ecotoxicity (kg 1,4-DB eq)	1,59E-02	1,06E-03	4,21E-04	1,33E-02	1,15E-03
Photochemical oxidation (kg C2H4 eq)	4,13E-03	8,48E-04	4,42E-04	1,45E-03	1,39E-03
Acidification (kg SO2 eq)	1,37E-01	3,07E-02	1,81E-02	3,03E-02	5,81E-02
Eutrophication (kg PO4--- eq)	3,35E-02	1,05E-02	4,10E-03	5,93E-03	1,29E-02

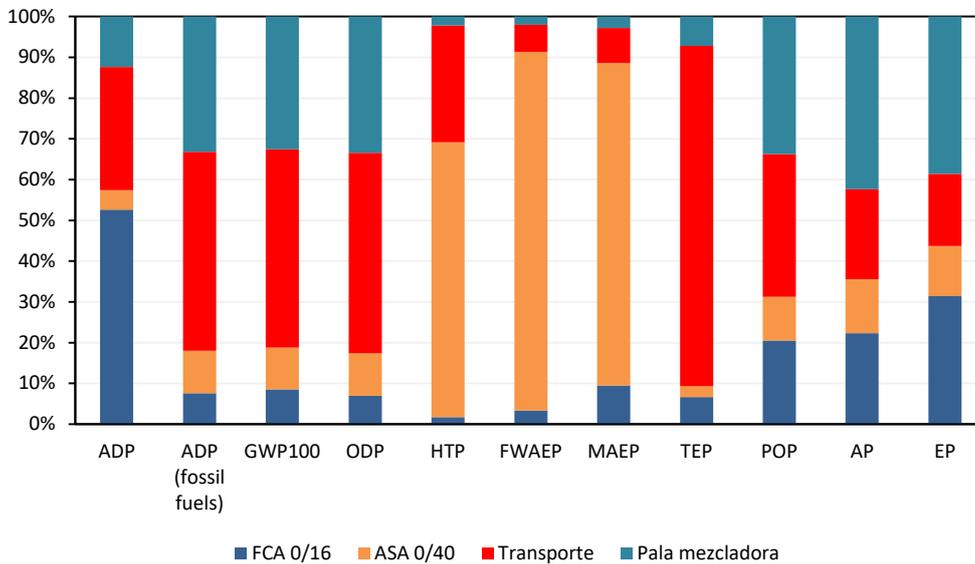


Figura 6.16: Resultados en cada categoría por procesos del impacto ambiental ocasionado por la entrega de material MASA a pie de obra para la ejecución 1m³ de subbalasto

Tal como se ha mencionado anteriormente, la lixiviación afecta a las categorías (Human toxicity, Fresh water aquatic ecotox, Marine aquatic ecotoxicity), y el mayor impacto en esas categorías es debido a los lixiviados de árido siderúrgico, tal como se puede apreciar en las columnas correspondientes a tales categorías, ver Figura 6.16.

La obtención de caliza es la parte que más afecta en la categoría Abiotic depletion, más de 52% del impacto, aunque en el conjunto del material MASA, la caliza, es sólo el 30% en peso.

El transporte, es quien ocasiona mayor impacto en las categorías Abiotic depletion (fossil fuels), Global warming (GWP100), Ozone layer depletion (ODP), Terrestrial ecotoxicity (TEP), y Photochemical oxidation (POP).

El impacto que ocasiona el diésel utilizado para mezclar el árido siderúrgico y la caliza se ve reflejado sobre todo en las categorías Acidification (AP) y Eutrophication (EP), siendo

en estas categorías el proceso que más contamina. De todos modos, en las categorías ADP (fossil fuels), GWP100 y ODP el impacto adverso ocasionado por la utilización de la pala cargadora es más de 30% del impacto provocado por la entrega de MASA a pie de obra.

Tabla 6.16: Resultados de la fase de caracterización por categoría de impacto para la valorización de 1m³ de subbalasto, considerando el ahorro en vertedero inerte

Categoría de impacto	Total	LimestoneSpain	Valorización_Inert landfill avoided	Transporte	Diesel Pala mezcladora
Abiotic depletion (kg Sb eq)	1,69E-07	9,72E-08	-7,26E-09	5,58E-08	2,29E-08
Abiotic depletion (fossil fuels) (MJ)	2,78E+02	2,68E+01	-3,87E+01	1,72E+02	1,17E+02
Global warming (GWP100a) (kg CO2 eq)	1,82E+01	1,99E+00	-2,65E+00	1,13E+01	7,57E+00
Ozone layer depletion (ODP) (kg CFC-11 eq)	3,37E-06	2,95E-07	-4,41E-07	2,09E-06	1,42E-06
Human toxicity (kg 1,4-DB eq)	1,66E+01	2,97E-01	1,11E+01	4,86E+00	3,64E-01
Fresh water aquatic ecotox. (kg 1,4-DB eq)	3,39E+00	1,19E-01	2,97E+00	2,34E-01	7,00E-02
Marine aquatic ecotoxicity (kg 1,4-DB eq)	1,10E+04	1,08E+03	8,59E+03	9,93E+02	3,18E+02
Terrestrial ecotoxicity (kg 1,4-DB eq)	1,50E-02	1,06E-03	-5,75E-04	1,33E-02	1,15E-03
Photochemical oxidation (kg C2H4 eq)	2,53E-03	8,48E-04	-1,16E-03	1,45E-03	1,39E-03
Acidification (kg SO2 eq)	9,94E-02	3,07E-02	-1,96E-02	3,03E-02	5,81E-02
Eutrophication (kg PO4---eq)	2,50E-02	1,05E-02	-4,38E-03	5,93E-03	1,29E-02

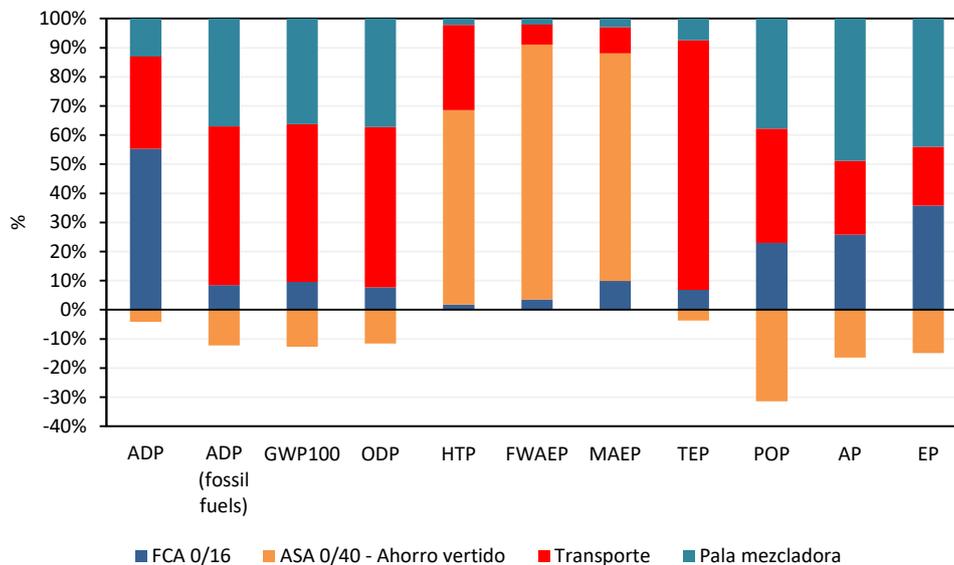


Figura 6.17: Resultados en cada categoría por procesos del impacto ambiental ocasionado por la entrega de material MASA a pie de obra para la ejecución 1m³ de subbalasto, considerando el ahorro de vertido de material inerte

La Figura 6.17 muestra los resultados de la entrega de MASA para la ejecución de 1m³ de subbalasto, en este caso se ha considerado el ahorro de los impactos negativos que supondría el vertido de escoria en vertedero inerte. En la Figura 6.17, se puede observar que en aquellas categorías salvo los afectados por los lixiviados (HTP, FWAEP y MAEP), la valorización de la escoria genera impactos negativos, esto es, la valorización de la escoria es beneficiaria ambientalmente.

6.6.2.3 Análisis de sensibilidad

Como se ha mencionado anteriormente, el transporte es quien ocasiona mayores impactos ambientales, al ser éste parametrizado como tkm (toneladas por kilómetros), hay que tener en cuenta la elevada densidad de partícula de la escoria en comparación con un calizo, de 3,5g/cm³ y 2,6g/cm³ respectivamente, esto supone entre un 19 a 21% más de peso para árido siderúrgico para mismo volumen. Esto hace que, para el mismo volumen, la huella ambiental de transporte de escorias sea superior a las ocasionadas por materiales convencionales de menor densidad.

En la siguiente imagen, Figura 6.18, se muestra la comparación del impacto ambiental que tiene la entrega de material (MASA y Calizo convencional) para la ejecución 1m³ de subbalasto. En esta comparación se han tenido en cuenta las diferentes densidades de compactación que se obtienen con los dos diferentes materiales, esto es, una vez ejecutada la capa de subbalasto, la densidad de la misma con MASA es de 2,82g/cm³, en cambio la densidad del subbalasto con caliza es de 2,3g/cm³. Se ha realizado la comparación considerando que la cantera y la planta valorizadora se encuentran a misma distancia desde la obra.

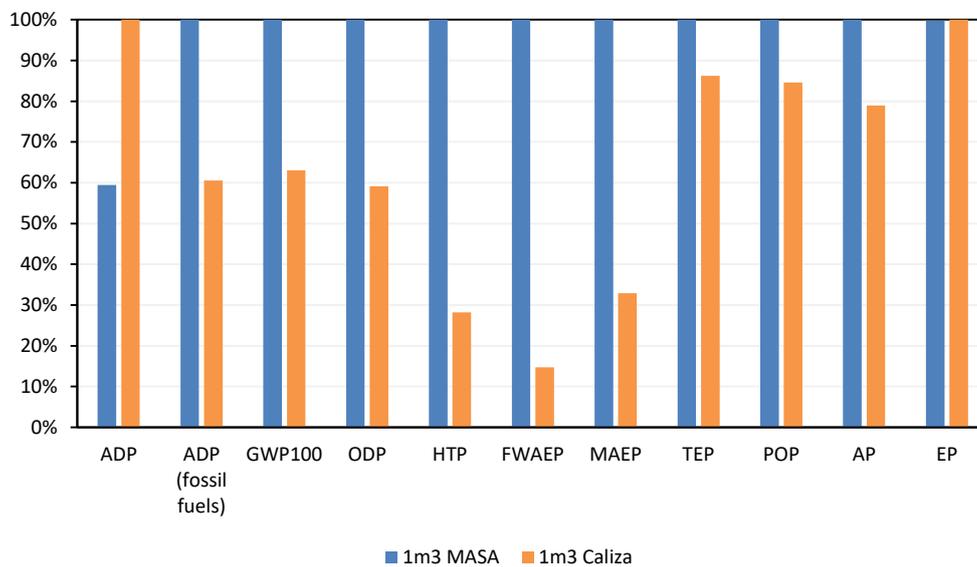


Figura 6.18: Comparación del impacto ambiental que tiene la entrega de material (MASA y Calizo convencional)

Sin tener en cuenta el ahorro de disposición de escoria en vertederos inertes, se tiene que, en todas las categorías, salvo Abiotic depletion, el impacto ocasionado por la entrega de MASA a pie de obra es superior al ocasionado por la entrega de caliza, ver Figura 6.18.

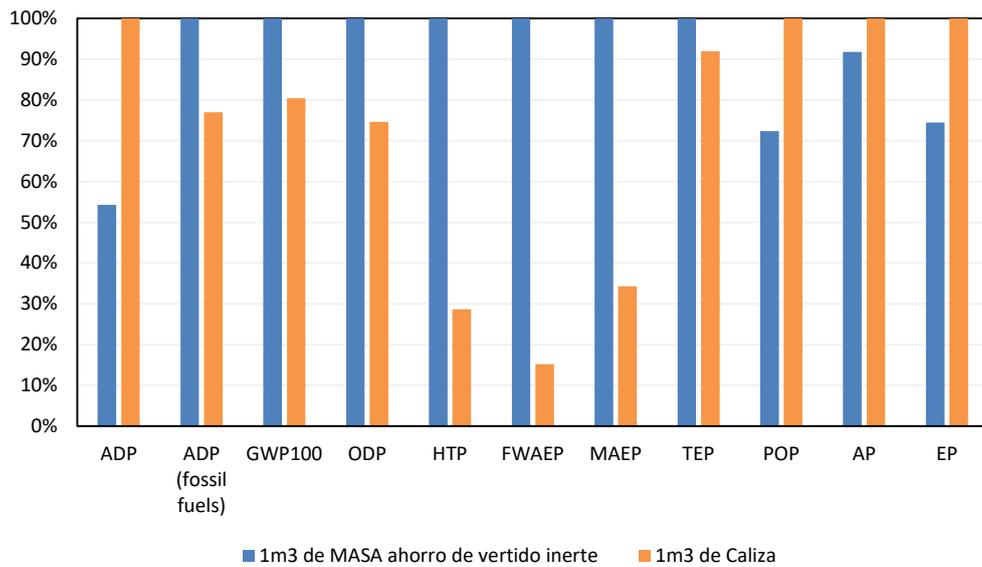


Figura 6.19: Comparación del impacto ambiental que tiene la entrega de material (MASA considerando ahorro de vertido inerte y Calizo convencional)

Aun considerando el ahorro de vertido de material en vertedero inerte, salvo en cuatro categorías (ADP, POP, AP y EP), ocasiona mayor impacto ambiental la entrega de MASA que la entrega de árido natural calizo (ver Figura 6.19), luego se puede decir que la utilización de la escoria es ambientalmente rentable, en aquellas casos donde no hay disponibilidad cercana de áridos naturales, o en aquellas aplicaciones donde la alta densidad sea un requisito, esto es, la masa del material sea necesario para cubrir las necesidades de la aplicación, como pueden ser diques o contención de tierras en ríos o costas de mar, muros de protección de Rayos X mediante hormigón con escorias y demás, de esta forma la unidad funcional viene determinada por masa y no volumen, a igualdad de la carga ambiental debido al transporte en ambos casos, y donde la característica de alta densidad de la escoria es aprovechada al máximo.

Aumentando la distancia a la cantera hasta un 50% más que de la planta valorizadora a la obra específica de estudio, esto es, considerando una distancia a la cantera de 43,2km se obtienen los siguientes resultados impactos ambientales en las diferentes categorías, ver Figura 6.20 (sin considerar ahorro impactos en vertederos inertes) y Figura 6.21 (evitando los impactos adversos de vertido).

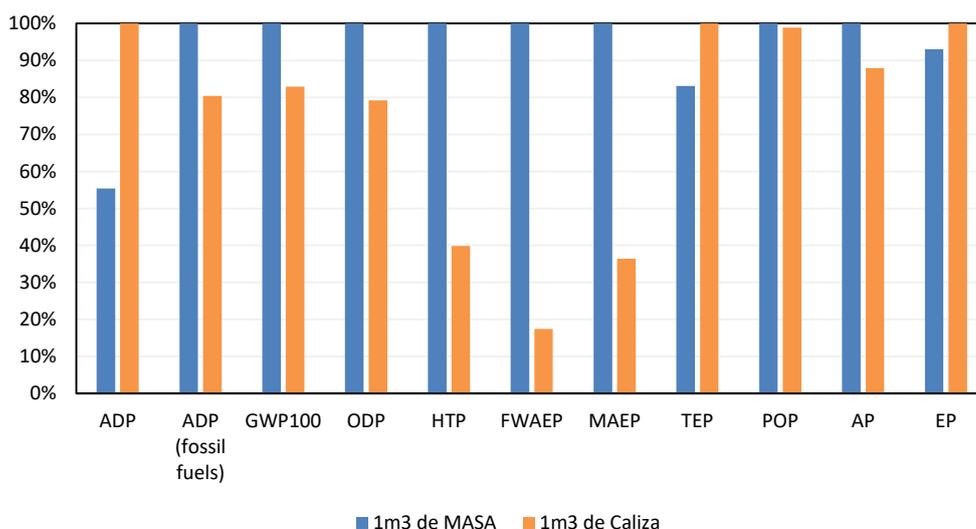


Figura 6.20: Comparación del impacto ambiental que tiene la entrega de material MASA, Caliza desde una distancia de 50% mayor que la distancia a la planta valorizadora

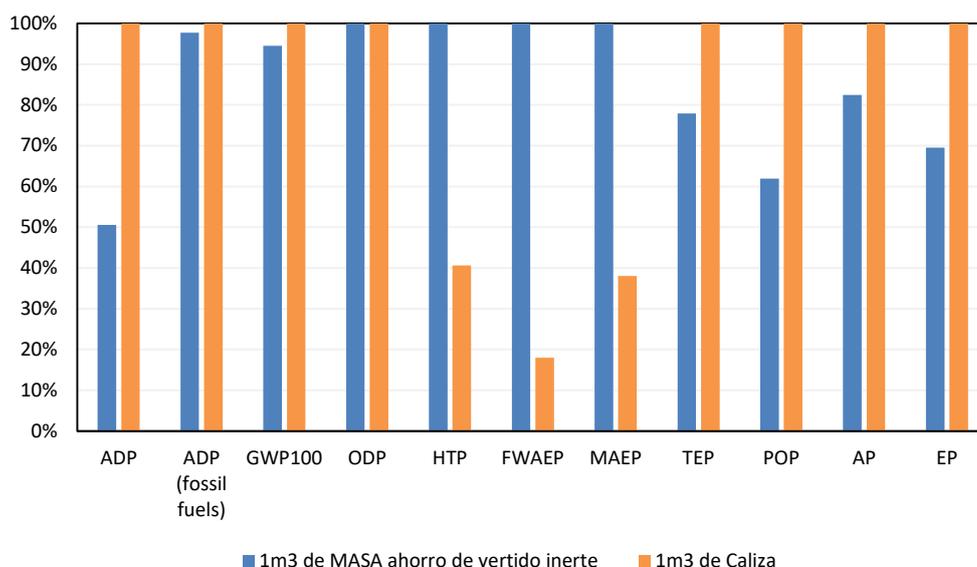


Figura 6.21: Comparación del impacto ambiental que tiene la entrega de material MASA (considerando ahorro de vertido inerte), y Caliza desde una distancia de 50% mayor que la distancia a la planta valorizadora

Considerando el ahorro de vertido en vertedero inerte, el impacto de entregar el material calizo desde una cantera ubicada a una distancia superior a 50% de la distancia de la planta valorizadora a pie de obra, es mayor en todas las categorías, salvo las mencionadas afectadas por los lixiviados de escoria.

Por otro lado, se va a comparar la repercusión que tendría la reducción de espesor de la capa de subbalasto con MASA. En este caso, la capa de subbalasto con MASA sería de 15cm (mínimo espesor exigido por el pliego de prescripciones [146] - reducción del 25% de volumen), y el del Calizo 20cm.

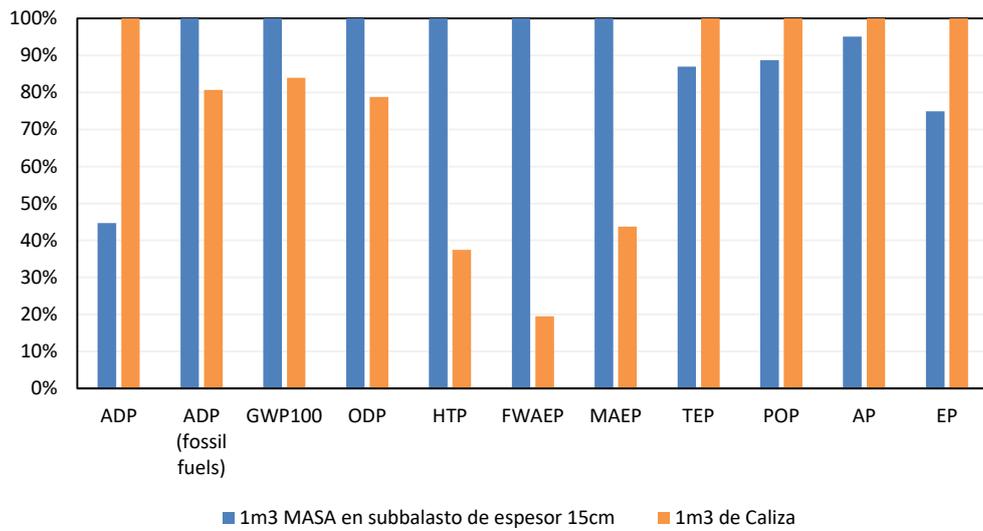


Figura 6.22: Comparación del impacto ambiental que tiene la entrega de material MASA y Caliza, reduciendo el espesor de capa de MASA a 15cm (25% menos que en el caso de Caliza)

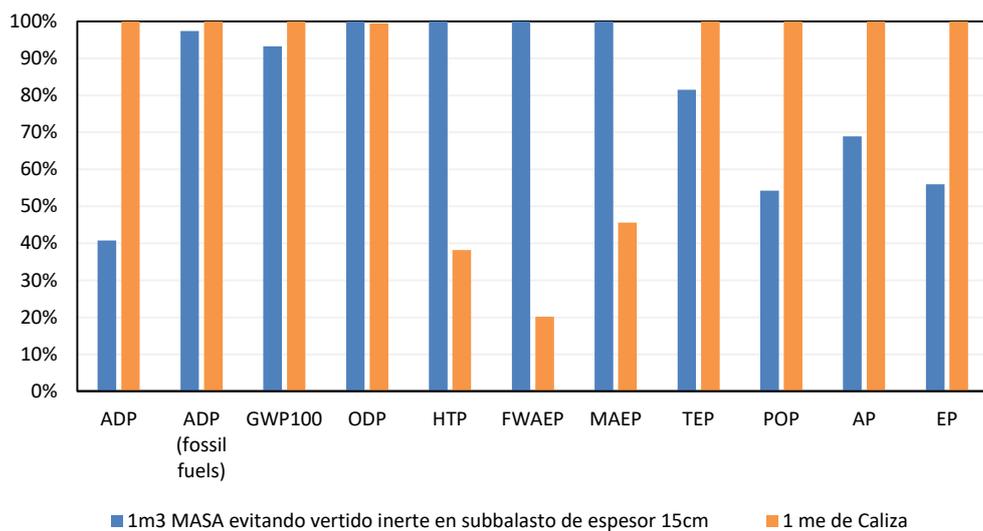


Figura 6.23: Comparación del impacto ambiental que tiene la entrega de material MASA (considerando ahorro de vertido de material inerte) y Caliza, reduciendo el espesor de capa de MASA a 15cm (25% menos que en el caso de Caliza)

Las figuras Figura 6.22 y Figura 6.23 muestran los impactos en todas las categorías analizadas por la entrega de material para construir 1m³ de subbalasto, en el caso de MASA de 15cm y el subbalasto calizo de 20cm de espesor. De los resultados se obtiene que cumpliendo la funcionalidad propia exigida a una capa de subbalasto (capacidad portante para adecuada distribución de presiones, y de drenaje de agua a capas inferiores) los impactos ambientales desfavorables ocasionados por el subbalasto de MASA son inferiores a los generados por la utilización de caliza, siempre y cuando se tenga en cuenta el ahorro que supone en vertederos inertes la utilización de escorias.

6.7 Conclusiones

MASA cumple con todas las especificaciones técnicas para ser utilizado en capa de subbalasto según la ORDEN FOM/1269/2006, de 17 de abril, por la que se aprueban los Capítulos: 6.–Balasto y 7.–Subbalasto del pliego de prescripciones técnicas generales de materiales ferroviarios (PF) [145]. salvo el coeficiente de curvatura C_c y el coeficiente de permeabilidad. Respecto a estos incumplimientos remarcar que no son dos coeficientes que interfieren en la funcionalidad principal exigida a la capa de subbalasto, que es la correcta distribución de presiones y adecuado drenaje de la capa. Cabe aclarar que la distribución granulométrica de MASA está dentro del huso granulométrico permitido. El coeficiente de permeabilidad de MASA es superior a la máxima permitida en la citada orden, 10^{-6} m/s, luego es más permeable y permite el adecuado drenaje de la capa; además según la misma orden este parámetro no es determinante para la exclusión de material en caso de que el terreno natural y, en su caso, el terraplén sea insensible al agua. Por lo tanto, la mezcla MASA es un material apto para su aplicación como material de subbalasto.

Todas las liberaciones de contaminantes según el ensayo de conformidad de lixiviación UNE-EN 12457-4 [28] de ASA 0/40 están por debajo de los límites definidos por la legislación de valorización de escorias en Catalunya, [135], posibilitando así la valorización de las escorias. Además, estas liberaciones de contaminantes están por debajo de los límites exigidos a residuos para ser depositados en vertederos inertes según la Decisión del Consejo Europeo 2003/33/CE [156].

El árido siderúrgico ASA 0/40 cumple con los requisitos impuestos en el Pliego de prescripciones técnicas generales para obras de carreteras y puentes, PG3, en el artículo 510-Zahorras de la parte 5- Firmes y Pavimentos, [146]. La expansión en volumen del árido siderúrgico es inferior al 1,5% en volumen (< 5% exigido); el IGE (Índice Granulométrico de Envejecimiento) es 0% (<1% permitido) y el contenido de cal libre es inferior a 0,2% <0,5% permitido.

Del análisis de ciclo de vida de 1t de árido siderúrgico:

- La valorización de una tonelada de escoria, supone menor carga ambiental que su disposición final en un vertedero inerte.
- El impacto ocasionado en la categoría GWP100 por la producción de una tonelada de caliza es casi el doble al ocasionado por la valorización de una tonelada de árido siderúrgico, sin tener en cuenta el ahorro de vertido en vertedero inerte.

Del análisis de la entrega de material para la construcción de 1m^3 de subbalasto:

- Entre los procesos/materiales en los que se ha desglosado el análisis (Valorización de árido siderúrgico, obtención de material calizo, transporte y diésel consumido por la pala mezcladora para obtener MASA), el transporte es quien más contamina; ocasiona mayor impacto en las categorías Abiotic depletion (fossil fuels), Global warming (GWP100), Ozone layer depletion (ODP), Terrestrial ecotoxicity (TEP), y Photochemical oxidation (POP). El impacto que ocasiona el diésel utilizado para mezclar el árido siderúrgico y la caliza se ve reflejado sobre todo en las categorías Acidification (AP) y Eutrophication (EP), siendo en estas categorías el proceso que

más contamina. De todos modos, en las categorías ADP (fossil fuels), GWP100 y ODP el impacto adverso ocasionado por la utilización de la pala cargadora es más de 30% del impacto provocado por la entrega de MASA a pie de obra.

- Considerando el ahorro de impactos asociados al vertido de material inerte que se tienen valorizando el árido siderúrgico, se puede afirmar que en aquellas categorías salvo los afectados por los lixiviados (HTP, FWAEP y MAEP), el proceso de valorización de la escoria genera impactos negativos, esto es, la valorización de la escoria es beneficiaria ambientalmente.
- En todas las categorías, salvo Abiotic depletion (ADP), el impacto ocasionado por la entrega a pie de obra de material MASA para ejecutar 1m^3 de subbalasto es superior al ocasionado por la entrega de caliza para ejecutar el mismo volumen. Esto es debido a la alta densidad de partícula del árido siderúrgico, que hace subir los impactos adversos del proceso más contaminante del conjunto, que es el transporte, que a su vez es parametrizado en el inventario del análisis como tkm.

Análisis de sensibilidad:

- Para contrarrestar el efecto negativo que tiene la alta densidad de partícula del árido siderúrgico en el transporte, se ha realizado el análisis hipotético de no tener disponibilidad cercana de caliza. En el caso de entregar el material calizo desde una cantera ubicada a una distancia superior a 50% de la distancia de la planta valorizadora a pie de obra, y considerando el ahorro de vertido en vertedero inerte, el impacto ambiental es mayor en todas las categorías, salvo las mencionadas afectadas por los lixiviados de escoria (Human toxicity, Fresh water aquatic ecotox, Marine aquatic ecotoxicity).
- Los impactos ambientales desfavorables ocasionados por la entrega de material para 1m^3 de subbalasto de MASA con 15cm de espesor son inferiores a los generados por la entrega de caliza para ejecturar 1m^3 de subbalasto de espesor de 20cm, siempre y cuando se tenga en cuenta el ahorro que supone en vertederos inertes la utilización de escorias.

Capítulo 7

Conclusiones y futuras líneas de investigación

7.1 Conclusiones generales

A partir de un trabajo experimental, amplio y sistemático, en esta tesis se ha estudiado el fenómeno de expansión y el impacto ambiental relativos a una escoria negra de acería, teniendo como variables el envejecimiento natural y el envejecimiento acelerado, lo que ha permitido entender y mejorar el conocimiento en relación al uso de este material en la obra civil.

En este trabajo se ha podido verificar algunos vacíos existentes en relación a los estudios de las causas de expansión de las escorias negras en la literatura técnica. Los estudios, en general, hacen referencia a los factores que afectan a escorias diferentes a las de arco eléctrico, pero trasladan a éstas los factores que encuentran para otras, generando incertidumbre en relación a los problemas reales de la escoria negra de acería de arco eléctrico. En este sentido, casi todas las investigaciones señalan que las causas de expansión de las escorias HAE son los óxidos de calcio y magnesio libre que al entrar en contacto con agua se hidratan y generan un cambio (incrementan) de volumen. No obstante, en este trabajo se ha observado que una alta expansión, de una muestra no envejecida, no muestra correlación con un contenido alto de CaO o de MgO, por lo que queda patente que deben existir otros elementos o fenómenos que contribuyen a los procesos expansivos de éstas. Obviamente, sin descartar el efecto que puedan generar los óxidos antes mencionados.

En relación a las causas que influyen en la expansión de la escoria negra HAE, el material estudiado en esta tesis muestra fases que podrán comportarse como el MgO o el CaO en contacto con agua. Dentro de éstas se encuentran las Wustitas que presentan altos contenidos de Calcio o Magnesio en su composición. Otras fases que posiblemente generan cambios son todas aquellas susceptibles de hidratación, entre las que se encuentran las Gehlenitas, los Silicatos de Calcio y los Aluminato de Calcio. También se han observado cambios en las fases tipo Magnetitas y sus variantes como son Magnesio-Ferrita y Calcio-Ferrita. Un cambio de interés observado a escala microestructural es la posible conversión de las fases de hierro con altos contenidos de Calcio o Magnesio, que en baja cantidad de humedad, en condiciones de oxidación hay liberación de Calcio o Magnesio y en consecuencia estos se podrían hidratar.

Utilizando la técnica de microscopía de barrido electrónico, se observaron productos de hidratación que probablemente tienen su origen en óxidos de calcio y magnesio, pero estos óxidos pueden originarse de diferentes compuestos. Un caso claro de material que genera

daños es la inclusión de óxido de magnesio, la cual se ha podido detectar y estudiar. Otra causa de la expansión en el material es la formación de etringita, la cual se ha observado en la superficie de las partículas de escoria. Igualmente se ha comprobado la existencia de aluminatos de calcio hidratados, los cuales, podrían generar algunos cambios volumétricos.

Los diferentes ensayos realizados a las escorias (DRX, SEM, TGA) han mostrado que el envejecimiento natural (en acopios expuestos al medioambiente) conlleva una disminución de la expansión volumétrica y, también, de la fuerza de expansión. Este proceso ha generado una disminución, aproximadamente, del 50% tanto en expansión volumétrica, como en fuerza de expansión. También se ha determinado que, a mayor expansión volumétrica mayor fuerza de expansión.

Se ha podido evidenciar una alta complejidad al tratar de determinar compuestos por la técnica de termogravimetría. Utilizando esta técnica (TGA) se han determinado incrementos de peso en atmosfera inerte a partir de 400°C. Este aumento de peso en condiciones inertes, puede ser debida a la porosidad que presenta la escoria y que genera un atrapamiento del gas al incrementar la temperatura. En atmosfera rica en oxígeno, el incremento de peso es debido a la oxidación de fases de hierro presentes en las escorias. Igualmente, se debe señalar la posible influencia del solapamiento de rangos de temperatura de descomposición de diferentes compuestos hidratados, con el rango de temperatura de oxidación de fases de hierro (incluso en atmosfera inerte), generando que los resultados de la técnica TGA sean poco fiables desde una perspectiva cuantitativa.

En relación a los fenómenos de lixiviación se ha visto la importancia del envejecimiento en los mecanismos de lixiviación, disminuyéndola en términos generales, así como la carbonatación que, también, disminuye la liberación de los elementos contaminantes.

Finalmente, otro aspecto relevante es relativo al impacto ambiental medido desde el punto de vista de un análisis de ciclo de vida (ACV). Como se sabe la densidad de la escoria juega un papel primordial en todas sus posibles aplicaciones. El árido siderúrgico tiene una densidad, aproximadamente, un 33% superior a un árido natural, lo que genera que se deba transportar más peso para el mismo volumen, impactando directamente en los consumos de combustible y, éstos, en la contaminación que genera su uso. Por lo tanto, su uso se podría justificar en zonas con escasos de materiales primas, aplicaciones especiales donde una alta densidad sea primordial o en usos donde los requerimientos mecánicos sean altos.

7.1.1 Conclusiones específicas

En relación a los alcances de la caracterización básica de la escoria se pueden mencionar:

- La escoria estudiada presenta una composición química similar a las que menciona la literatura técnica, la cual está compuesta principalmente por Fe_2O_3 (40,1%), CaO (24,4%), SiO_2 (11,6%), Al_2O_3 (9,1%), MnO (5,5%), MgO (4,1%), Cr_2O_3 (2,9%). También presenta otros elementos minoritarios como son TiO_2 , P_2O_5 , BaO y SO_3 con contenido inferior a 1% en el total. Se puede decir que no se aprecian diferencias significativas en la composición química de las diferentes fracciones estudiadas.
- La escoria (KOS) tiene una densidad partícula seca de $3,55\text{g}/\text{cm}^3$ en la fracción gruesa ($>4\text{mm}$) y $3,44\text{g}/\text{cm}^3$ la fina ($0/4\text{mm}$), con una absorción de agua de 1,1 y 1,9% respectivamente, valores similares a los encontrados en la literatura técnica.

También presenta una densidad máxima de $2,53\text{g}/\text{cm}^3$ con una humedad óptima de 3,70% según el ensayo de compactación Proctor modificado. En este aspecto se ha observado que la escoria es poco susceptible a los cambios de contenido de agua para su compactación, llegando a situaciones donde el agua es expulsada debido a la falta de finos en el material total, en contenidos de agua relativamente bajos (<5% en peso).

- Del análisis de porosidad por intrusión de mercurio sobre las diferentes muestras analizadas se obtienen valores altos, por ejemplo, la muestra comprendida entre $63\mu\text{m}/4\text{mm}$ tiene una porosidad de 8,80%. La porosidad del 6,58% (en promedio de partículas individuales) refleja que KOS es un material poroso. Igualmente, del análisis de las curvas de intrusión y extrusión de mercurio destaca la histéresis o el atrapamiento de mercurio en las muestras. Por este hecho se concluye que la forma de poros en KOS es compleja, dando lugar a macro poros en forma de cavernas. Este aspecto es relevante ya que, de acuerdo a la literatura y a los resultados obtenidos en esta tesis, la porosidad y la conectividad de los poros facilita el acceso del agua, la cual generará las reacciones de hidratación que darán origen a los posibles cambios en la escoria.

En relación a los alcances obtenidos en esta tesis sobre la caracterización microestructural se pueden plantear los siguientes:

- En cuanto al contenido de cal libre, mediante el método de la norma UNE-EN 1744-1, se puede decir que los contenidos de cal libre en KOS son bajos (máximo 0,6%) y con altas desviaciones entre réplicas. La fracción fina presenta mayor contenido de cal libre que las fracciones superiores. El contenido de cal libre disminuye en las muestras envejecidas a la intemperie.
- La cantidad de portlandita obtenida en las muestras de KOS a partir de TGA, es superior a la cantidad de cal libre obtenida por complexometría, esto imposibilita conocer la cantidad de cal libre presente en KOS en forma de óxido, CaO.
- Del análisis por TGA de muestras de KOS t0 antes y después del ensayo de expansión, la cantidad de portlandita aumenta con el ensayo. Sin embargo, la cantidad de cal libre disminuye. Este último comportamiento, hace pensar que hay fases solubles o hidratables de cal en KOS, que efectivamente se hidratan en el ensayo de expansión, que no son extraídas por el método de cal libre recogido en UNE-EN 1744-1.
- El estudio de la solubilidad de la cal en agua destilada corrobora las dos conclusiones anteriores: agitando la solución de KOS t0 y agua destilada bajo una relación líquido sólido (L/S) de 20 durante de 25h, KOS t0 libera 0,59% de CaO en los dos primeros ciclos. Luego, sólo en agua se libera tanta cal como en el ataque ácido que se le hace en el método de cal libre de UNE-EN 1744-1. Por otro lado, 7% del contenido total de calcio en KOS se libera en 8 ciclos sucesivos (L/S acumulada de 174l/kg), lo que deja en evidencia que existen fases que liberan calcio en KOS que no son extraídos en el método de la cal libre.
- En el estudio de las escorias por medio de la técnica de DRX se ha podido determinar que las escorias presentan una cantidad de materia amorfa considerable, y una amplia variedad de compuestos cristalinos. Dentro de los compuestos determinados se encuentran: Wustita, Magnetita, Gehlenita y sus variantes, Silicatos de Calcio beta y gamma, aluminatos de calcio, Monticellita, Calcita,

Brucita, Óxidos de Calcio y Magnesio. Cabe señalar que los picos asociados a éstos últimos son muy bajos o se encuentran solapados con otras fases.

- Con la técnica de DRX se han podido observar algunos cambios presentados en la muestra de escoria después de envejecida por 18 meses en ambiente húmedo. Se ha visto la merma de los picos asociados a la Wustita e incrementos en los picos asociados a las fases Magnetita. Igualmente se ha observado una merma en las fases potencialmente hidratables, como Silicatos de Calcio, Gehlenitas y Monticellitas.
- Utilizando la técnica SEM-EDS se han podido estudiar fenómenos de cambios de fase que se suceden en la escoria al entrar en contacto con agua. Se ha podido verificar la inclusión de una partícula de periclasa y su hidratación, la cual genera productos expansivos. Igualmente se ha determinado compuestos hidratados provenientes tanto de fases con presencia de hierro como del tipo silicatos. En este punto se debe resaltar la presencia de etringita y aluminatos de calcio hidratados en presencia de bajas cantidades de humedad.
- Con la técnica de microsonda electrónica de barrido, EPMA, se ha determinado la composición química de las diferentes fases mineralógicas identificadas en DRX y SEM-EDS. Esta técnica ha permitido comprobar que la composición mineral de la EHAE además de ser heterogénea por la cantidad de distintas fases mineralógicas presentes en las mismas, cada fase mineralógica presenta altas variaciones en su composición química.

En relación a los alcances del estudio del fenómeno de expansión de EHAE se extraen los siguientes:

- En cuanto a la expansión registrada según ensayo normalizado UNE-EN 1744-1, la muestra KOS t0 0/25mm presenta un potencial de expansión de 5,02% en volumen, KOS t0 0/4mm ha dado una expansión final de 9,80%V, KOS t0 4/11,2mm de 3,76%V y KOS t0 11,2/25 de 2,15%V. Luego, la fracción fina 0/4mm es la que presenta mayor inestabilidad volumétrica. Con la maduración del material durante 18 meses, las expansiones en todas las fracciones han disminuido, hasta un 43% en la fracción fina 0/4mm, 41% en la fracción 11,2/25mm, 26% en la fracción 4/11,2mm y en la fracción todo uno, 0/25mm, casi un 20%.
- Las expansiones registradas en el ensayo ASTM D4792 son muy bajas en comparación con las obtenidas en el ensayo acelerado mediante vapor (UNE-EN 1744-1): una de las réplicas de KOS t0 ha retraído, y la otra expande en 0,01%V, KOS t0 0/4 0,1%V, KOS t18 0/25 0,23%V y KOS t18 0/4 0,6%V. La diferencia entre los resultados de los dos ensayos normalizados de expansión, se atribuye a los fenómenos de lixiviación y lavado de material en el ensayo ASTM D4792.
- Las probetas de KOS en condiciones de confinamiento en cámara húmeda (20°C y 95%HR) y durante 1333 días, no han registrado expansiones.
- Los dos cilindros rellenos con KOS t0 (1m de diámetro y espesor de 85cm, simulando la aplicación EHAE como material de relleno) se han fracturado a lo largo de toda la muesca longitudinal realizada para concentrar e inducir las deformaciones, a 419 días de ser fabricados. Ambos cilindros presentan una deformación volumétrica acumulada de 0,3%V a 900 días de ser fabricados.
- Para el estudio de la fuerza de expansión ejercida por la EHAE, se ha diseñado, implantado y calibrado un sistema con el que se ha medido la presión de hinchamiento, o fuerza de expansión, que ejerce la escoria de HAE compactado en

un molde confinado. Se ha mostrado que KOS t0 0/25mm presenta un potencial de fuerza de expansión de $4\text{N}/\text{cm}^3$, y cuando el material se envejece (KOS t18 0/25mm) esta fuerza por unidad de volumen baja a $2\text{N}/\text{cm}^3$. Por lo tanto, se corrobora la tendencia de disminución de potencial expansivo de KOS con tiempo de maduración.

- Sobre el estudio del uso de la escoria (KOS t0) como árido en hormigones con dos relaciones agua cemento, 0,4 (HA) y 0,55 (HB) se obtienen resistencias a compresión de 70 y 50 MPa a 28 días, y suben a 95 y 70 MPa a 3,5 años, HA y HB respectivamente. El módulo elástico es del orden de 43000MPa para ambos hormigones a 28 días, y éste aumenta a 51000MPa con el tiempo de curado.
- La deformación longitudinal determinada en los hormigones bajo condiciones de cámara húmeda es 0,045%, y se tiene una deformación longitudinal de 0,015% acumulada en los 7 ciclos de autoclave (135°C , 2,5bar y 4h). En referencia a la integridad de los hormigones, en condiciones de cámara húmeda durante 3,5 años los hormigones HA y HB presentan puntos de desconchamiento y alteraciones superficiales.
- En el ensayo en autoclave las probetas de tipo HA presentan menos daños que las probetas de hormigón HB.

En relación a los alcances del estudio de lixiviación se llegan a los siguientes:

- De la comparación de contenido total de metales pesados en KOS con los Niveles Genéricos de Referencia, NGR, que se utilizan para la evaluación de la contaminación del suelo aplicables en Cataluña, resulta que las cantidades de Ba y Cr en KOS sobrepasan los límites permitidos para cualquier tipo de suelo (industrial, urbano u otros usos).
- Los resultados del ensayo de conformidad EN 12457-2 [28], comparados con los límites impuestos en el Decreto 32 DECRETO 32/2009, *sobre la valorización de escorias siderúrgicas en Cataluña* [135], se determina que KOS es valorizable en diferentes estados de maduración y carbonatación ya que las cantidades lixiviadas están por debajo de los límites.
- Se confirma la alta basicidad de KOS, con un pH promedio de 11,35 de los lixiviados de conformidad. De acuerdo con la basicidad de KOS y los resultados del ensayo de dependencia pH, la capacidad neutralizadora de KOS de entornos ácidos es media-alta. En entornos de pH cercano a 2,5, KOS puede neutralizar hasta 12,4, 13,2 y $10,7\text{ H}^+\text{mol}/\text{kg}$ en tiempo cero y 18 meses de maduración y escoria carbonatada respectivamente.
- Con el tratamiento de carbonatación, el pH nativo del material ha bajado 1,35 unidades en el ensayo de dependencia pH (TMP < 2mm). La bajada de pH nativo, con la carbonatación del material, se ve reflejada en la disminución de la capacidad neutralizadora ácida del material carbonatado.
- De acuerdo a las curvas acumuladas de liberaciones en el ensayo de percolación, se ha deducido que la liberación de Ba, F⁻, Zn, Al, Ca, Mg, Mn y Si de KOS es por disolución, en cambio en Cl⁻, SO₄⁻², Cr, Cu y Mo es por lavado.
- Con la maduración del material a la intemperie durante 18 meses, KOS t18, las emisiones de todos los elementos se han reducido o mantenido, salvo el aumento de liberación de Ca, Mo, Cl⁻ y SO₄⁻². También se observa que con la maduración no cambian los mecanismos de liberación de los contaminantes.

En relación a los alcances del análisis de ciclo de vida (ACV) utilizando EHAE se plantean:

- El proceso de valorización de una tonelada de escoria supone menor carga ambiental que su disposición final en un vertedero de inertes. El impacto ambiental que supone la producción de una tonelada de caliza en la categoría de Calentamiento Global (GWP100) es casi el doble al ocasionado por la valorización de una tonelada de árido siderúrgico. No obstante, se debe mencionar que los lixiviados de la escoria de HAE ocasionan impacto en las categorías Human toxicity, Fresh water aquatic ecotox, Marine aquatic ecotoxicity y Terrestrial ecotoxicity.
- Sobre el ACV de la entrega de material para construir 1m³ de subbalasto queda en evidencia que el transporte es el proceso que más contamina. En todas las categorías, salvo Abiotic depletion (ADP), el impacto ocasionado por la entrega a pie de obra de material MASA para ejecutar 1m³ de subbalasto es superior al ocasionado por la entrega de caliza. Esto es debido a la alta densidad del árido siderúrgico, que supone un 20% más de peso que un material calizo para el mismo volumen.
- En el análisis de sensibilidad se ha determinado que aumentando la distancia a la cantera de árido natural, en un 50% desde la obra, el impacto ambiental en todas las categorías ocasionado por usar caliza es superior a la entrega de MASA. Igualmente, el análisis de sensibilidad muestra que reducir en un 25% el espesor de la capa de sub-balasto construida con MASA, genera menor carga ambiental en la entrega de MASA a pie de obra que en la entrega de caliza para un subbalasto calizo de 20cm de espesor.

7.2 Futuras líneas de investigación

A partir del estudio realizado sobre una escoria de horno arco eléctrico expansiva en esta tesis, se plantean las siguientes líneas de investigación a tener en cuenta:

- Este trabajo se ha realizado estudiando en profundidad una sola escoria, por esta situación es necesario ampliar el estudio a otras escorias con composiciones químicas diferentes, con el fin de lograr entender los fenómenos que pueden afectar a la expansión desde el punto de vista de los cambios en la composición química de las escorias.
- Se ha visto que la porosidad tiene una influencia en la facilidad de acceso que tiene la humedad al interior de la escoria, y su consecuente efecto en los procesos de hidratación o transformación de fases. Teniendo esto en cuenta, es necesario realizar un estudio sobre la relación de la porosidad con los fenómenos de expansión de las escorias.
- Se han determinado diferentes fases o elementos que pueden estar involucrados en los fenómenos de expansión de las escorias, tanto las fases cristalinas como la fase amorfa. Por lo tanto, es de utilizad realizar estudios de cuantificación de las diferentes fases presentes en la escoria y su variación con los procesos de envejecimiento, tanto en condiciones aceleradas como en condiciones de acopio en ambiente externo.

- El proceso de envejecido ha mostrado una influencia significativa en la expansión volumétrica y en la fuerza de expansión. Por tal motivo se es deseable estudiar métodos de envejecimiento industriales para acelerar los cambios de las fases reactivas en la escoria y minimizar los tiempos de acopio.
- Los fenómenos de liberación de contaminantes juegan un papel primordial en la valorización de la escoria y se ha determinado que ésta cumple los requisitos para su aplicación. No obstante, es básico conocer los cambios que estas liberaciones puedan generar al suelo en que estén ubicadas. En este sentido es necesario desarrollar estudios que determinen el cambio en composición de un suelo en contacto con la escoria y su efecto en la concentración de elementos contaminantes.

Bibliografía

- [1] WCED, «Our Common Future, From One Earth to One World,» Organización de las Naciones Unidas. Comisión Mundial sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo, WCED, 1987.
- [2] Organización de las Naciones Unidas, ONU, «Objetivos de Desarrollo Sostenible,» [En línea]. Available: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/>. [Último acceso: 22 01 2019].
- [3] Comisión de la Unión Europea, «Cerrar el círculo: un plan de acción de la UE para la economía circular,» Unión Europea, UE, 2015.
- [4] Eurostat, Key figures on Europe, Statistics illustrated, 2018 edition, Statistical office of the European Union, Eurostat; Publications Office of the European Union, 2018.
- [5] Eurostat, «Waste statistics,» Statistical office of the European Union, Eurostat, 2018.
- [6] Oxford Economics, «The impact of the European steel industry on the EU economy,» The European Steel Association (EUROFER), 2018.
- [7] EUROFER, «European Steel in Figures 2018 Covering 2008-2017,» 2018. [En línea]. Available: <http://www.eurofer.org/News%26Events/PublicationsLinksList/201806-SteelFigures.pdf>.
- [8] EUROFER, «Steel and the circular economy,» The European Steel Association, EUROFER, 2016.
- [9] Parlamento y Consejo Europeo, DIRECTIVA 2008/98/CE del Parlamento Europeo y Consejo de 19 de noviembre de 2008 sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas, 2008.
- [10] The World Steel Association, «The World Steel Association,» [En línea]. Available: <https://www.worldsteel.org/about-steel.html>. [Último acceso: 2019].
- [11] S. Pauliuk, R. L. Milford, D. B. Müller y J. M. Allwood, «The Steel Scrap Age,» *Environmental Science & Technology*, vol. 47, p. 3448–3454, 2013.

- [12] J. Morfeldt, W. Nijs y S. Silveira, «The impact of climate targets on future steel production - an analysis based on a global energy system model,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 103, p. 469–482, 2015.
- [13] UNESID, «La Unión de Empresas Siderúrgicas, UNESID,» [En línea]. Available: <https://unesid.org/el-sector-el-sector-en-2016-producciones-basicas.php>.
- [14] A. Verhasselt y F. Choquet, «Steel Slags as unbound aggregate in road construction: problems and recommendations,» *Unbound Aggregates in Roads*, pp. 204-210, 1989.
- [15] L. Juckes, «The volume stability of modern steelmaking slags,» *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, vol. 112, pp. 177-197, 2003.
- [16] Commission of European Communities, «Investigation of the connection between test results found in the laboratory on volume stability and the values found in practice for LD slags,» 1987-1990.
- [17] AEN/CTN 146, «UNE-EN 1744-1:2010+A1:2013 Tests for chemical properties of aggregates - Part 1: Chemical analysis,» AENOR, 2013.
- [18] CEDEX, «Ficha técnica: Escorias de acería de horno de arco eléctrico (Electric arc furnace slags),» Ministerio de Fomento. Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, CEDEX, 2007.
- [19] S. Mikhail y A. Turcotte, «Thermal behaviour of basic oxygen furnace waste slag,» *Thermochimica Acta*, vol. 263, pp. 87-94, 1995.
- [20] G. Wang, Y. Wang y Z. Gao, «Use of steel slag as granular material: Volume expansion prediction and usability criteria,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 184, pp. 555-560, 2010.
- [21] M. Tossavainen, F. Engstrom, Q. Yang, N. Menad, M. Lidstrom Larsson y B. Bjorkman, «Characteristics of steel slag under different cooling conditions,» *Waste Management*, vol. 27, p. 1335–1344, 2007.
- [22] L. Gómez-Nubla, J. Aramendia, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo y J. M. Madariaga, «Contamination study of forest track soils located in a recreational area and filled with steel industry waste 30 years ago,» *Science of the Total Environment*, vol. 598, pp. 28-37, 2017.
- [23] L. Gómez-Nubla, J. Aramendia, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo y J. M. Madariaga, «Metallurgical residues reused as filler after 35 years and their natural weathering implications in a mountain area,» *Science of the Total Environment*, vol. 618, p. 39–47, 2018.
- [24] EUROSLAG, «The European Slag Association, EUROSLAG.,» [En línea]. Available: <https://www.euroslag.com/wp-content/uploads/2019/01/Statistics-2016.pdf>. [Último acceso: 2019].

- [25] Euroslag & Eurofer, «Position Paper on the Status of Ferrous Slag complying with the Waste Framework Directive (Articles 5/6) and the REACH Regulation,» European Slag Association, Duisburg, 2012.
- [26] Environment Agency of UK government, «Aggregate from waste steel slag: quality protocol,» 04 2015. [En línea]. Available: <https://www.gov.uk/government/publications/aggregate-from-waste-steel-slag-quality-protocol>. [Último acceso: 06 2015].
- [27] A. S. Brand y J. R. Roesler, «Steel furnace slag aggregate expansion and hardened concrete properties,» *Cement & Concrete Composites*, vol. 60, pp. 1-9, 2015.
- [28] CEN TC/292, «BS EN 12457/1-4 Characterization of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges,» CEN, 2002.
- [29] CEN/TC 292, «BS EN 14405:2017 Characterization of waste. Leaching behaviour test. Up-flow percolation test (under specified conditions),» 2017.
- [30] EPA, «Method 1313 Liquid-Solid partitioning as a function of extract pH using a parallel batch extraction procedure.,» U.S. Environmental Protection Agency, EPA., 2012.
- [31] H. R. Kokal y M. G. Ranade, «Fluxes for Metallurgy,» de *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses*, 7th Edition ed., S. f. M. M. & Exploration, Ed., 2006, pp. 1405-1423.
- [32] G. C. Wang, *The Utilization of Slag in Civil Infrastructure Construction*, Elsevier Ltd., 2016.
- [33] AEN/CTN 146, «UNE-EN 933-1:2012 Tests for geometrical properties of aggregates - Part 1: Determination of particle size distribution - Sieving method,» AENOR, 2012.
- [34] AEN/CTN 146, «UNE-EN 1097-6:2014 Tests for mechanical and physical properties of aggregates - Part 6: Determination of particle density and water absorption,» AENOR, 2014.
- [35] C. de Santiago Buey y J. Estaire Gepp, «La porosimetría de mercurio. Fundamentos físicos, estado del arte, normativa, descripción del equipo,» Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas CEDEX, 2008.
- [36] Quantachrome Instruments, «POWDER TECH NOTE 33: Pore Network Modeling from Mercury Intrusion/Extrusion Porosimetry».
- [37] A. Santamaria, F. Faleschini, G. Giacomello, K. Brunelli, J.-T. San José, C. Pellegrino y M. Pasetto, «Dimensional stability of electric arc furnace slag in civil engineering applications,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 205, pp. 599-609, 2018.

- [38] F. Wachsmuth, J. Geiseler, W. Fix, K. Koch y K. Schwerdtfeger, «Contribution to the Structure of BOF-Slags and its Influence on Their Volume Stability,» vol. 20:3, pp. 279-284, 2013.
- [39] AEN/CTN 146, «UNE 8311289. Aridos para hormigones. Determinación del índice de machabilidad,» 1989.
- [40] G. Wang, «Determination of the expansion force of steel slag agregate,» *Construction and Building Materials*, vol. 24, pp. 1961-1966, 2010.
- [41] AEN/CTN 103, *UNE 103501:1994 Geotechnic. Compactation test. Modified proctor.*, 1994.
- [42] J. Waligora, D. Bulteel, P. Degrugilliers, D. Damidot, J. Potdevin y M. Measson, «Chemical and mineralogical characterizations of LD converter steel slag: A multi-analytical techniques approach,» *Materials Characterization*, vol. 61, pp. 39-48, 2012.
- [43] L. Amaral De Lima, Hormigones con escorias de horno eléctrico como áridos: propiedades, durabilidad y comportamiento ambiental., BARCELONA, 1999.
- [44] UNESID, «Unión de Empresas Siderúrgicas,» 2015. [En línea]. Available: <http://www.unesid.org/documentos/revista/2012/apendice.html#tabla2>. [Último acceso: 15 March 2015].
- [45] IHOBE, Libro blanco para la minimización de residuos y emisiones. Escorias de Acería., Sociedad Pública de Gestión Ambiental, IHOBE, 1999.
- [46] A. van Zomeren, S. R. van der Laan, H. B. Kobesen, W. J. Huijgen y R. N. Comans, «Changes in mineralogical and leaching properties of converter steel slag resulting from accelerated carbonation at low CO₂ pressure,» *Waste Management*, vol. 31, p. 2236–2244, 2011.
- [47] H. Motz y J. Geiseler, «Products of steel slags an opportunity to save natural resources,» *Waste Management*, vol. 21, pp. 285-293, 2001.
- [48] D. Mombelli, C. Mapelli, S. Barella, A. Gruttadauria, G. Le Saout y E. Garcia-Diaz, «The efficiency of quartz addition on electric arc furnace (EAF) carbon steel slag stability,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 279, pp. 586-596, 2014.
- [49] I. Zeynep Yildirim y M. Prezzi, «Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag,» *Advances in Civil Engineering*, vol. 2011, 2011.
- [50] N. M. Piatak, M. B. Parsons y R. R. Seal II, «Characteristics and environmental aspects of slag: A review,» *Applied Geochemistry*, vol. 57, p. 236–266, 2015.
- [51] H. Yi, G. Xu, H. Cheng, J. Wang, Y. Wan y H. Chen, «An overview of utilization of steel slag,» de *Procedia Environmental Sciences*, 2012.

- [52] L. Kriskova, Breakthrough applications for stainless steel slags. Development of novel application for AOD and LM slags, PhD Thesis, Katholieke Universiteit Leuven.
- [53] Z. H. I. Sun, X. Guo, J. Van Dyck, M. Guo y B. Blanpain, «Phase Evolution and Nature of Oxide Dissolution in Metallurgical Slags,» *AIChE Journal*, vol. Vol. 59, nº No. 8, pp. 2907-2916, 2013.
- [54] D. C. Goldring y L. M. Jukes, «Petrology and stability os steel slags,» *Ironmaking and Steelmaking*, vol. 24, nº 6, pp. 447-457, 1997.
- [55] M. Frías, J. San-José y I. Vegas, «Árido siderúrgico en hormigones: proceso de envejecimiento y su efecto en compuestos potencialmente expansivos,» *Materiales de Construcción*, vol. 60, nº 297, pp. 33-46.
- [56] E. Vázquez y M. Barra, «Reactivity and expansion of electric arc furnace slag in their application in construction,» *Materiales de Construcción*, vol. 51, pp. 137-148, 2001.
- [57] G. Qian, D. Sun, J. Tay y Z. Lai, «Hydrothermal reaction and autoclave stability of Mg bearing RO phase in steel slag,» *British Ceramic Transactions*, vol. 101:4, pp. 159-164, 2013.
- [58] L. Jiang, Y. Bao, Y. Chen, G. Liu, X. Zhang, F. Han y Q. Yang, «Structural Characteristics and Hydration Kinetics of Oxidized Steel Slag in a CaO-FeO-SiO₂-MgO System,» *High Temperature Materials and Processes*, 2018.
- [59] E. Belhadj, C. Diliberto y A. Lecomte, «Characterization and activation of Basic Oxygen Furnace slag,» *Cement & Concrete Composites*, vol. 34, nº 2012, pp. 34-40, 2011.
- [60] C. Navarro, M. Díaz y M. A. Villa-García, «Physico-Chemical Characaterization of Steel Slag. Study of its Behavior under Simulated Environmental Conditions,» *Environmental Science & Technology*, vol. 44, pp. 5383-5388, 2010.
- [61] J. Setién, D. Hernández y J. González, «Characterization of ladle furnace basic slag for use as a construction material,» *Construction and Building Materials*, vol. 23, p. 1788-1794, 2009.
- [62] T. Herrero, I. J. Vegas, A. Santamaria, J. T. San-José y M. Skaf, «Effect of high-alumina ladle furnace slag as cement substitution in masonry mortars,» *Construction and Building Materials*, vol. 123, pp. 404-413, 2016.
- [63] M. d. I. Á. Ocaña Zarceño, M. D. Romero Díaz y J. A. Calles Martín, Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: Aplicación en catálisis básica, Tesis Doctoral, Madrid: Universidad Complutense de Madrid; Facultad de Ciencias Químicas; Departamento de Ingeniería Química, 2005.

- [64] J. O. Valderrama, Ed., Información Tecnológica, Vols. %1 de %29- N°4, Centro de Información tecnológica, CIT, 1998, pp. 81-86.
- [65] NETZSCH, [En línea]. Available: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/es/materiales-aplicaciones/ceramica-vidrio/dolomita-decomposicion-termica/>. [Último acceso: 14 Marzo 2018].
- [66] L. Ripa Estop, Influencia del envejecido controlado sobre las propiedades físico-químicas y ambientales de la escoria negra., 2017.
- [67] K. C. Mills, «Structure and Properties of Slags Used in the Continuous Casting of Steel: Part 1 Conventional Mould Powders,» *ISIJ International*, vol. 56, n° 1, pp. 1-13, 2016.
- [68] A. Cuesta, M. A. G. Aranda, J. Sanz, Á. G. de la Torre y E. R. Losilla, «Mechanism of stabilization of dicalcium silicate solid solution with aluminium,» *Dalton Transactions*, vol. 43, n° 5, pp. 2176-2182, 2014.
- [69] ASTM/D04.51, «ASTM D4792: Standar test method for potencial expansion of aggregate from hydratation reaction. ASTM D4792-00p,» 2006.
- [70] B. A. Fronek, Feasibility of Expanding the Use of Steel Slag as a Concrete Pavement Aggregate, Cleveland, 2012.
- [71] V. Ramachandran, P. Sereda y R. Feldman, «Mechanism of Hydration of Calcium Oxide,» *Nature*, vol. 201, n° 4916, pp. 288-289, 1964.
- [72] F. Engström, D. Adolfsson, C. Samuelsson, Å. Sandström y B. Björkman, «A studi of the solubility of pure slag minerals,» *Minerals Engineering*, vol. 41, n° 2013, p. 46-52, 2012.
- [73] W. J. Huijgen, G.-J. Witkamp y R. N. Comans, «Mineral CO2 Sequestration by Steel Slag Carbonation,» *Environmental Science & Technology*, vol. 39, n° 24, pp. 9676-9682, 2005.
- [74] L. Gurtubay, G. Gallastegui, A. Elias, N. Rojo y A. Barona, «Accelerated ageing of an EAF black slag by carbonation and percolation for long-term behaviour assessment,» *Journal of Environmental Management*, vol. 140, pp. 45-50, 2014.
- [75] Q. Chen, D. Johnson, L. Zhu, M. Yuan y C. Hills, «Accelerated carbonation and leaching behavior of the slag from iron and steel making industry,» *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, vol. 14, n° 4, pp. 297-301, 2007.
- [76] D. Johnson, C. Macleod, P. Carey y C. Hills, «Solidification of stainless steel slag by accelerated carbonation,» *Environmental Technology*, vol. 24, n° 6, pp. 671-678, 2008.
- [77] M. Bodor, R. Santos, G. Cristea, M. Salman, Ö. Cizer, R. Iacobescu, Y. Chiang, K. Van Balen, M. Vlad y T. Van Gerven, «Laboratory investigation of carbonated

- BOF slag used as partial replacement of natural aggregate in cement mortars,» *Cement and Concrete Composites*, vol. 55–66, p. 55–66, 2015.
- [78] Q. Wang, M. Shi y Z. Zhang, «Hydration properties of steel slag under autoclaved condition,» vol. 120, n° 2, pp. 1241-1248, 2015.
- [79] M. Mahoutian, Y. Shao, A. Mucci y B. Fournier, «Carbonation and hydration behavior of EAF and BOF steel slag binders,» *Materials and Structures*, 2014.
- [80] M.-S. Ko, Y.-L. Chen y J.-H. Jiang, «Accelerated carbonation of basic oxygen furnace slag and the effects on its mechanical properties,» *Construction and Building Materials*, vol. 98, pp. 286-293, 2015.
- [81] S.-Y. Pan, P.-C. Chiang, Y.-H. Chen, C.-S. Tan y E.-E. Chan, «Ex Situ CO₂ Capture by Carbonation of Steelmaking Slag Coupled with Metalworking Wastewater in a Rotating Packed Bed,» *Environmental Science & Technology*, vol. 47, p. 3308–3315, 2013.
- [82] A. Verhasselt, «Scories d'aciérie et matériaux de même acabit: quand c'est presque fini ... cela recommence!,» *Bulletin CRR*, vol. 51, pp. 10-11, 2002.
- [83] K. Nielse y P. Thorman, «The stability fields of dicalcium silicate modifications,» *Tonind. Ztg.*, vol. 91 (a), pp. 362-369, 1967.
- [84] S. Sorlini, A. Sanzeni y L. Rondi, «Reuse of steel slag in bituminous paving mixtures,» *Journal of Hazardous Materials*, Vols. %1 de %2209-210, pp. 84-91, 2012.
- [85] M. Pasetto y N. Baldo, «Mix design and performance analysis of asphalt concretes with electric arc furnace slag,» vol. 25, p. 3458–3468, 2011.
- [86] C. Pellegrino y V. Gaddo, «Mechanical and durability characteristics of concrete containing EAF slag,» *Cement & Concrete Composites*, vol. 31, p. 663–671, 2009.
- [87] C. Pellegrino, P. Cavagnis, F. Faleschini y K. Brunelli, «Properties of concretes with Black/Oxidizing Electric Arc Furnace slag aggregate,» *Cement & Concrete Composites*, vol. 37, p. 232–240, 2012.
- [88] M. González-Ortega, I. Segura, S. Cavalaro, B. Toralles-Carbonari, A. Aguado y A. Andrello, «Radiological protection and mechanical properties of concretes with EAF,» *Construction and Building Materials*, vol. 51, p. 432–438, 2014.
- [89] European Commission, «SLASORB - using SLAG as SORBant to remove phosphorus from wastewater,» [En línea]. Available: <http://www.emn.fr/z-ener/slasorb/index.php?page=home>. [Último acceso: Junio 2015].
- [90] C. Barca, D. Meyer, M. Liira, P. Drissen, Y. Comeau, Y. Andrès y F. Chazarenc, «Steel slag filters to upgrade phosphorus removal in small wastewatertreatment

- plants: Removal mechanisms and performance,» *Ecological Engineering*, vol. 68, p. 214-222, 2014.
- [91] A. Drizo, C. Forgetb, R. P. Chapuis y Y. Comeau, «Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite,» *Water Research*, vol. 40, pp. 1547-1554, 2006.
- [92] ASTM/D18.05, «ASTM D1883 - 16, Standard Test Method for California Bearing Ratio (CBR) of Laboratory-Compacted Soils,» 2016.
- [93] ASTM/D18.03, «ASTM D698: Standard Test Methods for Laboratory Compaction Characteristics of Soil Using Standard Effort (12 400 ft-lbf/ft³ (600 kN-m/m³)),» 2012.
- [94] AEN/CTN 83, «UNE-EN 12350-2 Ensayos de hormigón fresco. Parte 2: Ensayo de asentamiento.,» 2009.
- [95] AEN/CTN 146, «UNE-EN 1097-6 Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y físicas de los áridos. Parte 6: Determinación de la densidad de partículas y la absorción de agua.,» 2014.
- [96] AEN/CTN 83, «UNE-EN 12390-3 Ensayos de hormigón endurecido. Parte 3: Determinación de la resistencia a compresión de probetas.,» 2009.
- [97] AEN/CTN 83, «UNE-EN 12390-13 Ensayos de hormigón endurecido. Parte 13: Determinación del módulo secante de elasticidad en compresión,» 2014.
- [98] AEN/CTN 80, «UNE-EN 196-2:2014 Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos.,» AENOR, 2014.
- [99] ASTM/D04.50, «ASTM D2940M: Standard Specification for Graded Aggregate Material For Bases or Subbases for Highways or Airports,» 2015.
- [100] Generalitat de Catalunya, «Servei Meteorològic de Catalunya,» [En línea]. Available: <http://www.meteo.cat/observacions/xema/dades?codi=D3>. [Último acceso: 2015-2018].
- [101] W. Wei Chien, «Feasibility of stabilizing expanding property of furnace slag by autoclave method,» *Construction and Building Materials*, vol. 68, p. 552-557, 2014.
- [102] T. Branca, V. Colla y R. Valentini, «A way to reduce environmental impact of ladle furnace slag,» *Ironmaking and Steelmaking*, vol. 36, n^o 8, 2009.
- [103] H. A. van der Sloot, «Leaching.net,» [En línea]. Available: www.leaching.net. [Último acceso: 13 03 2012].
- [104] A. Hidalgo y C. Alonso, «Evaluación del impacto medioambiental debido a la lixiviación de productos de base cemento,» 2005.

- [105] M. Barra Bizinotto y E. Vazquez Ramonich, «Memoria sobre lixiviación y condicionantes medioambientales en Europa. Proyecto GEAR- Informe 1. Borrador,» 2010.
- [106] H. van der Sloot y J. Dijkstra, «Development of horizontally standardized leaching tests for construction materials a material based or release based approach? Identical leaching mechanisms for different materials,» 2004.
- [107] A. van Zomeren, J. Dijkstra, H. van der Sloot, H. van Wetten y R. Bleijerveld, «Long-term prediction of release from a stabilised waste monofill and identification of controlling factors.,» Sardinia, 2003.
- [108] H. van der Sloot, A. van Zomeren, J. Dijkstra, D. Hoede y H. Scharff, «Modelling of the source term for a predominantly inorganic waste landfill using data obtained from laboratory-scale testing, lysimeter studies and pilot scale monitoring.,» Asheville, 2002.
- [109] S. Ghasemi, Comparative Life-Cycle Assessment of Slurry vs Wet carbonation of BOF slag, PhD Thesis, University of Rome Tor Vergata and KTH Royal Institute of Technology, 2015.
- [110] W. J. Huijgen y R. N. J. Comans, «Carbonation of Steel Slag for CO₂ Sequestration: Leaching of Products and Reaction Mechanisms,» *Environmental Science & Technology*, vol. 40, pp. 2790-2796, 2006.
- [111] N. Ukwattage, P. Ranjith y X. Li, «Steel-making slag for mineral sequestration of carbon dioxide by accelerated carbonation,» *Measurement*, vol. 97, p. 15-22, 2017.
- [112] R. M. Santos, D. François, G. Mertens, J. Elsen y T. Van Gerven, «Ultrasound-intensified mineral carbonation,» *Applied Thermal Engineering*, vol. 57, pp. 154-163, 2013.
- [113] R. M. Santos, Sustainable materialization of residues from thermal processes into carbon sinks, PhD Thesis, Leuven, Belgium: Katholieke Universiteit Leuven; Science, Engineering & Technology, 2013.
- [114] E. J. Berryman, A. E. Williams-Jones y A. A. Migdisov, «Steel slag carbonation in a flow-through reactor system: The role of fluid-flux,» *Journal of Environmental Sciences*, vol. 27, pp. 266-275, 2015.
- [115] R. M. Santos, D. Ling, A. Sarvaramini, M. Guo, J. Elsen, F. Larachi, G. Beaudoin, B. Blanpain y T. Van Gerven, «Stabilization of basic oxygen furnace slag by hot-stage carbonation treatment,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 203, pp. 239-250, 2012.
- [116] E.-E. Chang, C. Chung-Hua, C. Yi-Hung, P. Shu-Yuan y C. Pen-Chi, «Performance evaluation for carbonation of steel-making slags in slurry reactor,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 186, pp. 558-564, 2011.

- [117] E.-E. Chang, S.-Y. Pan, Y.-H. Chen, H.-W. Chu, C.-F. Wang y P.-C. Chiang, «CO₂ sequestration by carbonation of steelmaking slags in an autoclave reactor,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 195, p. 107–114, 2011.
- [118] E.-E. Chang, S.-Y. Pan, C. Yi-Hung, C.-S. Tan y P.-C. Chiang, «Accelerated carbonation of steelmaking slags in a high-gravity rotating packed bed,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 227–228, p. 97–106, 2012.
- [119] E.-E. Chang, A.-C. Chiu, Y.-H. Chen, C.-S. Tan y P.-C. Chiang, «Carbonation of basic oxygen furnace slag with metalworking wastewater in a slurry reactor,» *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 12, pp. 382–389, 2013.
- [120] M. Morone, G. Costa, A. Polettini, R. Pomi y R. Baciocchi, «Valorization of steel slag by a combined carbonation and granulation treatment,» *Minerals Engineering*, vol. 59, pp. 82–90, 2014.
- [121] R. Baciocchi, G. Costa, A. Polettini y R. Pomi, «Influence of particle size on the carbonation of stainless steel slag for CO₂ storage,» vol. 1, p. 4859–4866, 2009.
- [122] R. Baciocchi, G. Costa, E. Di Bartolomeo, A. Polettini y R. Pomi, «Carbonation of Stainless Steel Slag as a Process for CO₂ Storage and Slag Valorization,» *Waste Biomass Valor*, vol. 1, p. 467–477, 2010.
- [123] R. Baciocchi, G. Costa, M. Di Gianfilippo, A. Polettini, R. Pomi y A. Stramazzo, «Thin-film versus slurry-phase carbonation of steel slag: CO₂ uptake and effects on mineralogy,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 283, pp. 302–313, 2015.
- [124] R. Baciocchi, G. Costa, A. Polettini y R. Pomi, «Effects of thin-film accelerated carbonation on steel slag leaching,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 286, p. 369–378, 2015.
- [125] G. Costa, A. Polettini, R. Pomi y A. Stramazzo, «Leaching modelling of slurry-phase carbonated steel slag,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 302, p. 415–425, 2016.
- [126] A. Polettini, R. Pomi y A. Stramazzo, «CO₂ sequestration through aqueous accelerated carbonation of BOF slag: A factorial study of parameters effects,» *Journal of Environmental Management*, vol. 167, pp. 185–195, 2016.
- [127] P. Suer, J.-E. Lindqvist, M. Arm y P. Frogner-Kockum, «Reproducing ten years of road ageing - Accelerated carbonation and leaching of EAF steel slag,» vol. 407, pp. 5110–5118, 2009.
- [128] M. Zandi, N. V. Russell, R. G. J. Edyvean y R. J. Hand, «Interpretation of standard leaching test BS EN 12457-2: is your sample hazardous or inert?,» *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 9, pp. 1426–1429, 2007.
- [129] CEN/TC 292, «CEN/TS 14429 Characterization of waste - Leaching behaviour tests - Influence of pH on leaching with initial acid/base addition,» 2015.

- [130] CEN/TC 292, «BS EN 14997:2015 Characterization of waste. Leaching behaviour test. Influence of pH on leaching with continuous pH control,» 2015.
- [131] CEN/TC 292, «CEN/TS 15863:2012 Characterization of waste – Leaching behaviour test for basic characterization – dynamic monolithic leaching test with periodic leachant renewal, under fixed test conditions,» CEN, Brussels, 2012.
- [132] CEN/TC 351, «CEN/TS 16637-2:2014; Construction products - Assessment of release of dangerous substances - Part 2: Horizontal dynamic surface leaching test.,» 2014.
- [133] Generalitat de Catalunya, «Servei Meteorològic de Catalunya,» 13 12 2017. [En línea]. Available: <http://www.meteo.cat/wpweb/climatologia/serveis-i-dades-climatiques/>.
- [134] ISO/TC 190/SC 3, ISO/CD 11466 Extracción de metales traza solubles con agua regia en muestras de suelos y sedimentos., ISO/TC 190 Soil quality, Subcommittee SC 3 Chemical methods and soil, 1995.
- [135] Generalitat de Catalunya, DECRETO 32/2009, de 24 de febrero, sobre la valorización de escorias siderúrgicas., 2009.
- [136] R. Baciocchi, G. Costa, A. Poletini, R. Pomi y A. Stramazzo, «Assessment of the environmental behaviour of carbonated steel slag: Leaching data and geochemical modelling,» Cagliari, 2013.
- [137] J. Yan, L. Moreno y I. Neretnieks, «The long-term acid neutralizing capacity of steel slag,» *Waste Management*, vol. 20, pp. 217-223, 2000.
- [138] EPA, «European Waste Catalogue and Hazardous Waste List,» Environmental Protection Agency, EPA, Ireland, 2002.
- [139] NEN-Netherlands Normalisation Institute, «NEN 7371:2004 Leaching characteristics - Determination of the availability of inorganic components for leaching - Solid earthy and stony materials,» 2004.
- [140] A.-M. Fällman, «Leaching of chromium and barium from steel slag in laboratory and field tests - a solubility controlled process?,» *Waste Management*, Vols. %1 de %220 (2-3), pp. 149-154, 2000.
- [141] ISO/TC 207/SC 5, «ISO 14040:2006 Environmental management -- Life cycle assessment -- Principles and framework,» International Organization for Standardization, ISO/TC 207/SC 5 Life cycle assessment, 2006.
- [142] ISO/TC 207/SC 5, «ISO 14044:2006 Environmental management -- Life cycle assessment -- Requirements and guidelines,» International Organization for Standardization, ISO/TC 207/SC 5 Life cycle assessment, 2006.

- [143] A. Mladenovic, J. Turk, J. Kovac, A. Mauko y Z. Cotic, «Environmental evaluation of two scenarios for the selection of materials for asphalt wearing courses,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 87, pp. 683-691, 2015.
- [144] V. J. Ferreira, A. Sáez-De-Guinoa Vilaplana, T. García-Armingol, A. Aranda-Usón, C. Lausín-González, A. M. López-Sabirón y G. Ferreira, «Evaluation of the steel slag incorporation as coarse aggregate for road construction: technical requirements and environmental impact assessment,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 130, pp. 175-186, 2016.
- [145] Ministerio de Fomento, «ORDEN FOM/1269/2006, de 17 de abril, por la que se aprueban los Capítulos 6 Balasto y 7 Subbalasto del Pliego de Prescripciones Técnicas Generales de materiales ferroviarios (PF).,» 2006.
- [146] Ministerio de Fomento, «Orden FOM/2523/2014, de 12 de diciembre, por la que se actualizan determinados artículos del Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para obras de carreteras y puentes, relativos a materiales básicos, a firmes y pavimentos, y a señalización, baliz...,» 2015.
- [147] Life Cycle Initiative, «where to start? what is life cycle thinking?,» [En línea]. Available: <http://www.lifecycleinitiative.org>. [Último acceso: 20 January 2017].
- [148] SETAC, «Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC),» [En línea]. Available: <http://www.setac.org/>. [Último acceso: 20 01 2017].
- [149] UNEP, «Global Guidance Principles for Life Cycle Assessment Databases. A basis for Greener Processes and Products,» United Nations Environment Programme, UNEP, 2011.
- [150] AEN/CTN 103, «UNE 103502:1995 Test laboratory method for determining in a soil the C.B.R. index.,» AENOR, 1995.
- [151] AEN/CTN 103, «UNE 103204:1993 Organic matter content of a soil by the potassium permanganate method.,» AENOR, 1993.
- [152] AEN/CTN 103, «UNE 103201:1996 Quantitative analysis of soluble sulphate content of a soil.,» AENOR, 1996.
- [153] AEN/CTN 146, *UNE-EN 933-8:2012 Tests for geometrical properties of aggregates - Part 8: Assessment of fines - Sand equivalent test*, 2012.
- [154] AEN/CTN 146, «UNE-EN 1097-2:2010 Tests for mechanical and physical properties of aggregates - Part 2: Methods for the determination of resistance to fragmentation,» AENOR, 2010.
- [155] AEN/CTN 146, «UNE-EN 1097-1:2011 Tests for mechanical and physical properties of aggregates - Part 1: Determination of the resistance to wear (micro-Deval),» AENOR, 2011.

- [156] Consejo de la Unión Europea (CE), «DECISIÓN DEL CONSEJO por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos (2003/33/CE),» 2002.

Anexo

9.1 Resultados de ensayo de conformidad UNE EN 12457-2 [28]

Tabla 9.1: Resultados del ensayo de lixiviación de conformidad, UNE-EN 12457-2

	KOS t0<4mm		KOS t0 0/25mm		KOS t18<4mm		KOS t18 0/25mm		CKOS t18<4mm		CKOS t18 0/25mm	
	mg/kg	Desv. Est.	mg/kg	Desv. Est.	mg/kg	Desv. Est.	mg/kg	Desv. Est.	mg/kg	Desv. Est.	mg/kg	Desv. Est.
Cd	0,001	0,000	0,001	0,000								
Hg	0,001	0,000	0,001	0,000								
As	0,002	0,000	0,002	0,000								
Sb	0,002	0,000	0,002	0,000								
Ni	0,020	0,000	0,020	0,000								
Se	0,050	0,000	0,050	0,000								
Pb	0,078	0,026	0,061	0,022								
Mo	0,161	0,021	0,145	0,021	0,222	0,010	0,184	0,008	0,226	0,007	0,245	0,002
Cu	0,334	0,125	0,191	0,041	0,173	0,107	0,038	0,010	0,114	0,008	0,053	0,027
Cr	0,408	0,145	0,178	0,041	0,321	0,151	0,134	0,018	0,180	0,007	0,087	0,032
Zn	1,188	0,398	0,866	0,174	0,430	0,139	0,368	0,084	0,442	0,120	0,729	0,513
F-	3,130	0,239	3,630	0,550	2,793	0,121	2,593	0,078	3,297	0,064	3,547	0,291
Mn	8,407	3,371	3,872	0,955	5,997	3,571	1,474	0,379	3,802	0,358	1,489	1,009
Ba	8,935	1,518	6,439	0,430	8,744	1,077	6,505	0,261	3,390	0,076	3,327	0,155
Mg	12,647	4,210	9,647	1,907	5,296	2,987	2,737	0,409	17,158	0,660	13,406	3,224
Fe	56,165	22,264	26,548	7,041								
Al	61,289	14,133	42,937	4,395	42,010	10,140	29,128	1,025	12,196	0,742	8,285	3,383
Cl-	82,413	13,139	73,273	5,534	88,790	5,173	72,273	2,721	40,187	1,556	51,977	0,927

SO₄²⁻	121,610	27,020	116,053	34,428	116,113	6,845	122,577	5,932	55,687	1,564	69,307	1,669
Si	189,544	25,039	181,832	16,967	122,397	12,951	104,231	11,340	282,573	3,466	244,209	2,148
Ca	831,346	94,500	708,651	36,462	1096,491	84,684	918,881	13,522	409,680	60,556	331,356	37,185

9.2 Resultados de ensayo de percolación BS EN 14405:2017 [29]

Tabla 9.2: Resultados del ensayo de percolación, BS EN 14405:2017 [29] sobre KOS t0 0/25mm

	Acumulado Fr1		Acumulado Fr2		Acumulado Fr3		Acumulado Fr4		Acumulado Fr5		Acumulado Fr6		Acumulado Fr7	
	mg/kg	Desv. Est.												
Al	0,005	0,000	0,025	0,026	0,240	0,028	0,670	0,044	1,622	0,097	3,709	1,688	8,101	1,238
As	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000
Ba	0,022	0,002	0,041	0,002	0,095	0,002	0,189	0,006	0,427	0,035	1,225	0,568	3,135	0,521
Ca	10,933	0,530	19,959	0,520	41,951	0,640	74,066	1,944	137,248	4,967	316,079	24,426	446,271	16,522
Cd	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000
Cl	18,875	0,799	31,872	1,084	47,006	1,531	53,986	2,731	59,492	3,168	67,112	3,485	75,469	4,441
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000	0,005	0,000	0,010	0,000
Cu	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000	0,005	0,000	0,010	0,000
F	0,086	0,012	0,157	0,025	0,319	0,044	0,524	0,070	0,993	0,133	1,589	0,149	2,416	0,070
Fe	0,001	0,000	0,002	0,000	0,005	0,000	0,010	0,000	0,020	0,000	0,050	0,000	0,100	0,000
Hg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000
Mg	0,005	0,000	0,010	0,000	0,025	0,000	0,050	0,000	0,100	0,000	0,250	0,000	0,500	0,000
Mn	0,002	0,000	0,004	0,000	0,010	0,000	0,020	0,000	0,040	0,000	0,100	0,000	0,200	0,000
Mo	0,019	0,001	0,031	0,002	0,048	0,004	0,058	0,006	0,069	0,007	0,082	0,015	0,110	0,015
Ni	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000	0,004	0,000	0,051	0,071	0,061	0,071
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000	0,004	0,000	0,010	0,001	0,020	0,001
Sb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,003	0,003	0,004	0,003
Se	0,001	0,000	0,001	0,000	0,003	0,000	0,005	0,000	0,010	0,000	0,025	0,000	0,050	0,000
Si	3,839	0,145	7,396	0,264	16,906	0,614	31,284	0,737	57,713	1,140	174,965	76,052	283,314	76,168

SO₄²⁻	8,531	1,152	13,912	1,298	20,639	1,362	23,719	1,216	26,216	1,236	30,661	1,357	36,513	1,842
Zn	0,005	0,000	0,009	0,000	0,023	0,002	0,055	0,004	0,110	0,011	0,254	0,016	0,525	0,071

Tabla 9.3: Resultados del ensayo de percolación, BS EN 14405:2017 [29] sobre KOS t18 0/25mm

	Acumulado Fr1		Acumulado Fr2		Acumulado Fr3		Acumulado Fr4		Acumulado Fr5		Acumulado Fr6		Acumulado Fr7	
	mg/kg	Desv. Est.												
Al	0,059	0,054	0,142	0,145	0,462	0,370	1,012	0,660	2,125	0,953	4,962	1,434	9,107	1,776
Ba	0,023	0,007	0,038	0,006	0,080	0,010	0,146	0,040	0,303	0,093	0,802	0,378	2,005	0,914
Ca	7,890	3,160	13,329	2,045	37,632	3,435	70,205	1,657	131,450	4,960	359,305	97,497	652,663	103,273
Cl	23,656	6,322	39,265	8,540	57,474	11,642	65,232	12,273	71,287	12,426	79,981	12,829	86,363	13,320
Cr	0,015	0,004	0,025	0,006	0,038	0,009	0,045	0,010	0,052	0,011	0,065	0,012	0,077	0,012
Cu	0,001	0,000	0,002	0,000	0,003	0,000	0,003	0,000	0,005	0,001	0,008	0,001	0,013	0,001
F	0,042	0,023	0,073	0,014	0,162	0,026	0,323	0,015	0,605	0,070	1,247	0,180	1,975	0,254
Mg	0,007	0,003	0,013	0,004	0,028	0,012	0,047	0,012	0,090	0,012	0,185	0,018	0,336	0,012
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000	0,005	0,001	0,008	0,001
Mo	0,022	0,002	0,037	0,004	0,058	0,006	0,068	0,006	0,080	0,007	0,108	0,005	0,138	0,007
Si	3,052	1,800	5,562	2,791	14,258	7,762	25,992	12,120	47,970	17,908	114,113	16,904	194,580	37,427
SO₄²⁻	11,196	1,142	18,537	1,947	28,886	3,310	34,069	2,955	39,131	2,295	47,190	1,716	54,770	2,770
Zn	0,003	0,000	0,006	0,002	0,015	0,005	0,025	0,005	0,049	0,007	0,092	0,049	0,197	0,048

Tabla 9.4: Resultados del ensayo de percolación, BS EN 14405:2017 [29] sobre CKOS t18 0/25mm

	Acumulado Fr1		Acumulado Fr2		Acumulado Fr3		Acumulado Fr4		Acumulado Fr5		Acumulado Fr6		Acumulado Fr7	
	mg/kg	Desv. Est.												
Al	0,040	0,050	0,044	0,050	0,059	0,048	0,083	0,040	0,138	0,033	0,324	0,028	1,038	0,091
Ba	0,015	0,009	0,025	0,013	0,046	0,017	0,079	0,017	0,157	0,028	0,406	0,012	0,894	0,046
Ca	2,963	0,231	4,982	0,176	11,288	0,054	20,984	3,477	37,911	7,099	97,962	9,486	229,867	21,531
Cl	14,529	3,719	22,246	6,409	31,965	8,918	36,134	9,375	39,399	9,431	43,770	9,872	47,900	10,042
Cr	0,001	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000	0,005	0,000	0,007	0,001	0,011	0,001	0,016	0,001
Cu	0,001	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000	0,002	0,000	0,003	0,000	0,006	0,000	0,011	0,000
F	0,058	0,021	0,103	0,024	0,241	0,023	0,447	0,023	0,796	0,044	1,683	0,004	2,825	0,091
Mg	1,688	0,323	2,788	0,632	4,951	0,908	7,352	1,088	10,471	1,221	14,592	1,411	16,004	1,427
Mn	0,004	0,005	0,004	0,005	0,004	0,005	0,005	0,004	0,006	0,004	0,008	0,004	0,015	0,000
Mo	0,036	0,006	0,057	0,013	0,085	0,020	0,098	0,021	0,109	0,021	0,126	0,023	0,146	0,024
Si	3,541	0,092	7,124	0,043	18,243	0,231	39,968	6,085	75,344	8,375	186,033	4,675	354,395	5,990
SO₄²⁻	5,262	0,742	8,386	1,502	13,485	2,237	17,180	2,637	20,417	3,032	23,777	3,363	26,537	3,356
Zn	0,004	0,001	0,006	0,000	0,012	0,000	0,023	0,001	0,050	0,011	0,133	0,053	0,184	0,118

Tabla 9.5: Resultados del ensayo de percolación, BS EN 14405:2017 [29] sobre KOS t18 HC 0/25mm

	Acumulado Fr1		Acumulado Fr2		Acumulado Fr3		Acumulado Fr4		Acumulado Fr5		Acumulado Fr6		Acumulado Fr7	
	mg/kg	Desv. Est.												
Al	0,049	0,007	0,088	0,009	0,154	0,009	0,251	0,029	0,368	0,029	0,930	0,022	3,521	0,675
Ba	0,016	0,002	0,032	0,005	0,068	0,015	0,140	0,030	0,302	0,056	0,985	0,014	2,488	0,124
Ca	10,574	1,660	18,501	1,662	27,225	3,430	51,868	19,444	79,980	26,394	206,201	11,082	385,898	30,678
Cl	18,254	2,589	32,046	3,451	52,719	6,546	68,340	9,817	76,245	10,760	86,320	11,115	94,735	11,030
Cr	0,011	0,007	0,020	0,013	0,034	0,022	0,044	0,028	0,051	0,031	0,062	0,033	0,073	0,035
Cu	0,001	0,000	0,001	0,000	0,002	0,001	0,004	0,001	0,005	0,001	0,008	0,001	0,013	0,001
F	0,031	0,021	0,051	0,026	0,144	0,040	0,293	0,053	0,570	0,073	1,336	0,165	2,061	0,532
Mg	0,022	0,015	0,050	0,033	0,185	0,131	0,355	0,267	0,633	0,461	3,499	4,282	3,957	4,774
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000	0,003	0,000	0,008	0,003
Mo	0,023	0,005	0,041	0,010	0,071	0,020	0,094	0,026	0,114	0,027	0,148	0,023	0,181	0,021
Si	2,722	0,700	5,253	0,934	13,440	2,055	31,760	7,787	64,955	10,015	150,613	20,101	240,134	17,601
SO₄²⁻	9,241	0,329	16,064	0,832	27,483	2,411	36,105	3,679	42,539	3,927	51,470	3,312	60,120	3,079
Zn	0,002	0,000	0,003	0,001	0,009	0,000	0,019	0,000	0,043	0,010	0,104	0,007	0,198	0,006