

Caracterización

de escoria siderúrgica por difracción de rayos X

Rocío **Montalvo Balarezo**
Elvira **Zeballos Velásquez**
Percy **Paz Retuerto**
Jorge **Huayna Dueñas**
Mario **Casaverde Rio**

Entre los residuos producidos en siderúrgicas de alto horno, la escoria representa el de más alto porcentaje. El gran impacto que sobre el medio ambiente ejerce este material ha llevado a desarrollar diversas técnicas para su reaprovechamiento, previa caracterización de sus propiedades físicas y químicas. En este trabajo presentamos los resultados de la determinación cualitativa y cuantitativa de fases en muestras de escoria, mediante la técnica de difracción de rayos X y procesos de refinamiento por el método Rietveld.

La necesidad y preocupación por preservar los recursos naturales y controlar la contaminación ambiental son algunas de las motivaciones que han impulsado la investigación y desarrollo de técnicas de recuperación y reutilización de recursos industriales, en particular los desechos de la industria siderúrgica. Estos materiales contienen una elevada cantidad de elementos reciclables y constituyen una fuente de materia prima de muy bajo costo; tal es el caso de la escoria de alto horno utilizada con éxito en la elaboración de cemento.

Las escorias producidas en siderúrgicas de alto horno son utilizadas en el hormigón como agregado del cemento Portland. Este nuevo componente confiere al cemento mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia, rigidez y durabilidad contra los efectos perjudiciales de agentes químicos, sulfatos y agua de mar que pueden llegar a desintegrar el hormigón.^{1,2} En Sudamérica, la Siderúrgica Belgo de Brasil utiliza esta tecnología como parte del programa de reciclaje de residuos industriales de ese país.

En una siderúrgica, la producción de una tonelada de acero genera aproximadamente media tonelada de escoria, constituida básicamente por óxidos de una elevada energía de formación, que permanecen sin alterarse en el alto horno. Durante la elaboración del acero la escoria constituye el medio idóneo por el cual las impurezas son separadas del metal líquido, logrando

Óxido	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	MnO
%	32-40	40-48	8-15	2-6	1-13	0-1

TABLA I. Concentraciones de óxidos presentes en escoria reciclable.

la composición deseada de éste. Una vez cumplida su función, la escoria es evacuada para evitar la contaminación del acero, luego pasa a un estado de vitrificación adquiriendo las propiedades que la caracterizan como material reutilizable.³

Entre las fases de la escoria se encuentra la merwinite ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$) y la diopsite ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$); la merwinite es una fase frecuente en los hornos de la industria siderúrgica,⁴ independientemente del grado de cristalización que la escoria alcance. Ambas fases favorecen las estructuras sometidas a altas presiones, debido a la disposición octaédrica y tetraédrica de las moléculas de MgO_6 y SiO_4 en la red cristalina.⁵ Otra fase es la sílice, uno de los mayores contaminantes del acero que al combinarse con la cal forma los silicatos $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ y $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$; también están presentes óxidos tales como SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO . En la Tabla I mostramos las concentraciones de los óxidos comúnmente encontrados en la escoria reciclable.⁶

Para ser aprovechable en la preparación del hormigón, la escoria requiere un estado vítreo mayor al 90%. Por lo tanto, antes de su incorporación al cemento, es necesario caracterizarla para determinar cualitativa y cuantitativamente las fases presentes y su estado de vitrificación. Con este propósito hemos realizado un estudio de muestras de escoria provenientes de la siderúrgica de alto horno de Chimbote, aplicando la técnica de difracción de rayos X.^A

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se identificaron componentes cristalinos de merwinite, $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$, y diopsite, $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$, como mostramos en el difractograma de la Figura 1.

En la Figura 2 mostramos el difractograma de la muestra de escoria luego de incorporado el cloruro de sodio como patrón, este último de porcentaje conocido. Los porcentajes en peso de los componentes cristalinos y de la fase amorfa, obtenidos por refinamiento Rietveld se muestran en la Tabla II.

Cloruro de sodio	5.0%
Diopsite	0.01%
Merwinite	0.04%
Amorfo	94.95%

TABLA II. Porcentajes en peso de fases cristalinas y amorfa presentes en la escoria.

La componente amorfa es predominante, aproximadamente 95%, lo cual indica un alto estado de vitrificación de la escoria.

La Tabla III muestra porcentajes de las componentes identificadas por la técnica de espectrofotometría de fluorescencia de rayos X, comparadas con aquellas encontradas en escorias de la siderúrgica Belgo usadas como agregado del cemento.

Óxidos	Composición química de escorias (%)	
	Chimbote	Belgo
SiO ₂	35.88	36.39
CaO	38.35	41.11
Al ₂ O ₃	11.28	12.18
MgO	6.77	6.34
FeO	1.13	0.36
MnO	0.05	0.65

TABLA III. Porcentajes en peso de óxidos en escoria de Chimbote y de Belgo.

La aproximación entre ambos resultados, cualitativa y cuantitativamente, nos permite asumir que nuestras muestras reúnen características similares a las de la Belgo y que además contienen los óxidos comunes de escoria reciclable, como fue especificado en la Tabla I.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos por refinamiento Rietveld, verificamos que la precisión en las medidas de las intensidades de reflexión es fundamental para el análisis cuantitativo.

Las técnicas empleadas para la caracterización de escoria siderúrgica de alto horno, mostraron ser eficientes y, por lo tanto, recomendables para este tipo de estudios.

El peso de la merwinite, 0.04%, y de la diopsite, 0.01%, correspondientes a las fases cristalinas fueron mucho menores a las de la fase amorfa del orden del 95%, lo cual indica el alto estado de vitrificación de la escoria.

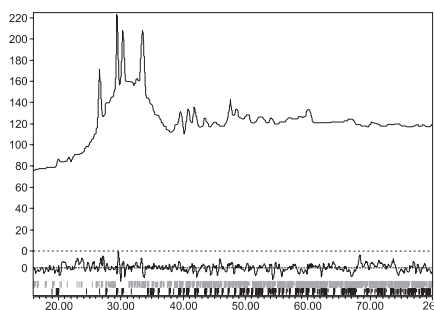


FIGURA 1. Diffractograma de escoria de alto horno mostrando fases cristalinas y amorfa.

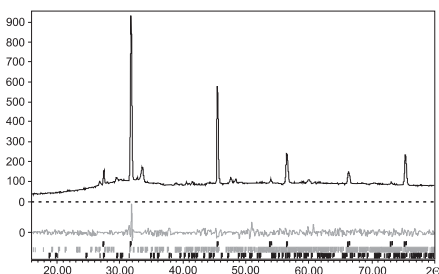


FIGURA 2. Diffractograma de escoria de alto horno incluyendo cloruro de sodio.

El estudio reportó la presencia de óxidos en proporciones similares a las encontradas en escorias reciclables.

Estos resultados califican a la escoria de la siderúrgica de Chimbote como un elemento adecuado para un empleo similar al dado a la escoria de la Belgo, es decir, como componente del cemento. Desde el punto de vista ambiental y de su reutilización, la escoria siderúrgica debe ser caracterizada, considerando que sus propiedades físicas y químicas están relacionadas con su composición y propiedades estructurales.

REFERENCIAS

- ¹ Schütz U. *Ayudantes de molienda para escoria granulada de alto horno*, Grupo Holderbank Management and Consulting. Administración y Asesoría (HAA).
- ² National Slag Association. *Blast furnace slag*. Pennsylvania. USA. <http://www.nationalslagassoc.org>
- ³ Pal SC, Mukherjee A y Pathak SR. Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete. *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 1481-1486.
- ⁴ Fredericci C, Zanotto ED y Ziemath EC. Crystallization mechanism and properties of a blast furnace slag glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 273 (2000) 64-75.
- ⁵ Moore PB y Araki T. Atomic arrangement of merwinite $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$, an unusual dense-packed structure of geophysical interest. *American Mineralogist*. Vol. 57 (1972) 1355-1374.
- ⁶ Emery J. *Geotechnical Engineering Limited for Aggregate and Petroleum Resources Section Mineral Aggregate Conservation Reuse and Recycling*. Ontario Ministry of Natural Resources (1992).

⁷ Young RA, Larson AC y Paiva-Santos CO. *User's guide to program DBWS-9807a for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns with a 'PC' and various other computers*. School of Physics Georgia Institute of Technology Atlanta, GA 30332 (1999).

⁸ Klug HP, Alexander LE. *X-ray diffraction procedures for crystalline and amorphous materials*, John Wiley & sons, New York, N.Y., (1979).

Nuestro agradecimiento a la Empresa Belgo por su colaboración en la realización de este trabajo.

NOTAS

^A Para la determinación de las fases cristalinas y amorfas usamos el programa DBWS-9807a⁷ basado en el método Rietveld de refinamiento de estructuras; el programa determina cuantitativamente las fases según el método de patrón interno. Para la identificación de los elementos químicos presentes en las muestras usamos espectrofotometría de fluorescencia de rayos X. La sílice presente se estudió por el método de vía húmeda en medios ácidos a fin de verificar sus propiedades como producto reciclable, según la Tabla I.

MÉTODO DE PATRÓN INTERNO

El método de patrón interno formulado por Klug y Alexander⁸ consiste en introducir en la mezcla una sustancia de concentración conocida (patrón) y determinar el porcentaje en peso de cualquier fase en términos de la concentración del patrón. El método utiliza la relación entre la intensidad del haz difractado y la concentración de la fase, independiente del coeficiente de absorción, llegando a determinarse concentraciones menores al 1%.

En una mezcla, la razón de las intensidades del haz difractado por la fase a, por ejemplo, y por el patrón, es dada por

$$(1) \quad \frac{I_a}{I_p} = \kappa v_a$$

lo que da una recta de pendiente κ , en función de la fracción volumétrica de la fase a, v_a . De esta gráfica podemos determinar cuantitativamente la concentración de las fases en una mezcla desconocida siempre que incluya la misma sustancia patrón usada para la gráfica de calibración.

En el programa DBWS-9807a, la intensidad de las reflexiones está asociada al factor de escala S de cada fase. La fracción en peso de la fase se determina por la ecuación

$$(2) \quad X_\alpha = \frac{\rho_\alpha S_\alpha}{\rho_p S_p} X_p$$

donde S_α y S_p son los factores de escala relativos a la fase y al patrón, respectivamente; ρ_α y ρ_p son las densidades de la fase y del patrón, respectivamente; y X_p es la fracción en peso del patrón.

Esta ecuación permite también determinar fracciones correspondientes a fases amorfas. La fase amorfa es obtenida por la diferencia entre el peso total de la muestra y las fracciones en peso de las fases cristalinas.

Rocío Montalvo Balarezo, Elvira Zeballos Velásquez, Percy Paz Retuerto, Jorge Huayna Dueñas, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú; Mario Casaverde Río, Belgo Companhia Siderúrgica, Minas Gerais, Brasil. rmontalvob@unmsm.edu.pe