

Aplicación del silicato de hierro obtenido en el proceso industrial de la fundición del cobre

M. A. Sanjuán^a, J. A. Suárez^b y P. Mora^c

^aInstituto Español del Cemento y sus Aplicaciones (IECA), C/ José Abascal, 53, 28003 Madrid.

^bAtlantic Copper, S.L.U., Avenida Francisco Montenegro, s/n, 21001 Huelva.

^cETSI Minas y Energía UPM, C/ Ríos Rosas, 21, 28003 Madrid.

Applications of the iron silicate obtained in the copper melting industrial process

Aplicació del silicat de ferro obtingut en el procés industrial de la fosa del coure

RECEIVED: 11 MAY 2018; ACCEPTED: 25 MAY 2018

SUMMARY

Iron silicate is generated in the copper production process. Particularly, it is the product of the metallurgical slag obtained in the Electrical Furnace within the copper concentrate fusion phase when silica is added as flux to separate the iron. In this process, a stable chemical product is reached, which could be used in several potential applications. Therefore, the aim of the present work is the characterization of this iron silicate and performing the viability study of three potential applications: as raw material for Portland cement clinker production, as material to be used in abrasive methods of cleaning of painted surfaces and as land filling in civil hydraulic works. The characterization was performed by XRF and chemical analysis according to EN 196-2. Test methods for abrasive materials were performed according to ISO 11127. Granulometric test was done according to EN 933-1. Results shown that the use of iron silicate as raw material for Portland cement clinker production has a positive environmental impact. The abrasive and land filling ability of iron silicate have been also demonstrated.

Keywords: Iron silicate; copper melting; Portland clinker; abrasive; land filling.

RESUMEN

El silicato de hierro se obtiene en el proceso de obtención del cobre. En particular, es el producto de la escoria metalúrgica que se genera en el Horno Eléctrico en la fase de fusión del concentrado de cobre al añadirse sílice como fundente para separar el hierro. De esta forma, se obtiene un producto químicamente estable que presenta diferentes aplicaciones potenciales. Por tanto, se plantea como objeto del presente

trabajo la caracterización de este silicato de hierro y estudiar la viabilidad de su aplicación como corrector de hierro del crudo para la producción de clínker de cemento Portland, como agente abrasivo para la limpieza de superficies metálicas pintadas y como relleno de zanjas realizadas en obras de ingeniería hidráulica. La caracterización se llevó a cabo mediante FRX y análisis químico conforme con la UNE-EN 196-2. Los ensayos específicos para abrasivos empleados son los recogidos en la ISO 11127. El análisis granulométrico se realizó conforme con la UNE-EN 933-1. Los resultados demuestran que la utilización de silicato de hierro como corrector de hierro tiene un impacto ambiental positivo. También se presenta la capacidad abrasiva del silicato de hierro y que es utilizable para reemplazar materiales de relleno naturales.

Palabras clave: Silicato de hierro; fundición de cobre; clínker Portland; abrasivo; relleno.

RESUM

El silicat de ferro s'obté en el procés d'obtenció del coure. En particular, és el producte de l'escòria metalúrgica que es genera en el Forn Elèctric a la fase de fusió del concentrat de coure quan s'afegeix com fundent per separar el ferro. D'aquesta manera, s'obté un producte químicament estable que presenta diferents aplicacions potencials. Per tant, es planteja com a objecte del present treball la caracterització d'aquest silicat de ferro i estudiar la viabilitat de la seva aplicació com a corrector de ferro del cru per a la producció de clínquer de ciment Portland, com a agent abrasiu per a la neteja de superfícies metàl·liques pintades i com a rebliment de rases realitzades en obres d'enginyeria

*Corresponding author: masanjuan@ieca.es;
jsuarezc@fmi.com; pedro.mora@upm.es

hidràulica. La caracterització es va dur a terme mitjançant FRX i anàlisi química d'acord amb la UNE-EN 196-2. Els assajos específics per abrasius emprats són els recollits en la ISO 11127. L'anàlisi granulomètric es va realitzar d'acord amb la UNE-EN 933-1. Els resultats demostren que la utilització de silicat de ferro com a corrector de ferro té un impacte ambiental positiu. També es presenta la capacitat abrasiva del silicat de ferro i que és utilitzable per reemplaçar materials de rebliment naturals.

Paraules claus: Silicat de ferro; fosa de coure; clínquer Portland; abrasiu; rebliment.

1. INTRODUCCIÓN

El silicat de ferro (Figura 1) es el producto de la escoria metalúrgica originado en el proceso de obtención del cobre electrolítico y, más concretamente, en el Horno Eléctrico. El silicat de hierro se produce en el Horno Eléctrico dentro de la fase de fusión del concentrado de cobre cuando se añade sílice como fundente para separar el hierro y obtener la escoria. Ésta consiste mayoritariamente por silicato de hierro y, en menor proporción, por silicatos de aluminio y calcio, además de trazas de metales formando parte de minerales, integrados en las fases de silicato o en forma metálica. Estos metales se encuentran en las redes cristalinas tanto del silicato como de otras fases minerales. Esta forma de encontrarse los metales de este material es la responsable de su reducida solubilidad en agua, por lo que la liberación de éstos está muy limitada y se puede decir que se encuentran inmovilizados.



Figura 1. Silicat de ferro obtingut de la escoria metalúrgica produïda en el Horno Eléctrico del proceso de obtención del cobre electrolítico.

En el contexto de la economía circular¹⁻⁴, el silicat de hierro originado en la fusión del concentrado de cobre puede pasar a formar parte de otros procesos industriales consiguiéndose de este modo su total reutilización⁵.

El objeto de este artículo es la caracterización del silicat de hierro obtenido de la escoria metalúrgica producida en el Horno Eléctrico del proceso de obtención del cobre electrolítico y el estudio de la viabilidad de su utilización potencial en las siguientes aplicaciones: i) corrector de hierro en el crudo para la producción de clínquer de cemento Portland; ii) agente abrasivo para la limpieza de superficies metálicas pintadas; iii) material de relleno para su empleo en las obras de ingeniería hidráulica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La caracterización química se llevó a cabo mediante FRX y vía húmeda conforme con la UNE-EN 196-2⁶. También se realizó un análisis granulométrico del silicato de hierro de acuerdo con la UNE-EN 933-1⁷. Los métodos de ensayo específicos para abrasivos no metálicos que se utilizan en la preparación de superficies por chorreado son los recogidos en las diferentes secciones de la norma internacional ISO 11127⁸; mientras que los ensayos particulares de evaluación de la capacidad del silicato de hierro como material de relleno vienen dados por la norma europea armonizada de especificaciones de áridos para capas granulares y capas tratadas con conglomerados hidráulicos para uso en capas estructurales de firmes, UNE-EN 13242⁹.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 2 presenta el análisis químico mensual del silicato de hierro que se realiza sobre una muestra que se conforma con submuestras que se toman diariamente. Se observa la predominancia de hierro (50%) y SiO₂ (30%), como era de esperar. El resto de los componentes, que son minoritarios, son Al₂O₃ (3,5%), CaO (2%), Cu (1%) y MgO (0,5%). Por tanto, se puede decir que el silicato de hierro contiene una reducida cantidad de otros silicatos, de aluminio y calcio. Por otro lado, podría contener trazas de elementos metálicos en su forma metálica. La caracterización físico-química del material demostró que los metales traza están firmemente interconectados entre sí en las estructuras de vidrio/cristal del silicato y otras fases minerales, por lo que la lixiviación de éstos es muy reducida¹⁰.

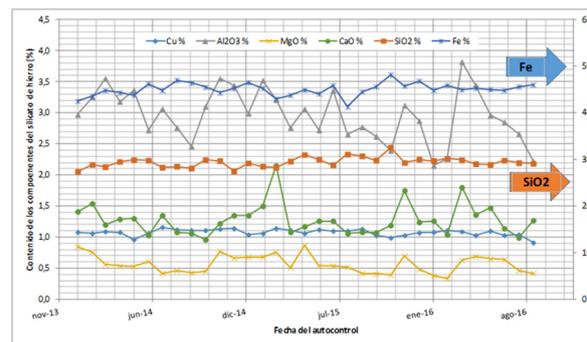


Figura 2. Anàlisi mensual del silicat de ferro desde enero de 2014 hasta septiembre de 2016.

En el contexto de la legislación europea sobre productos químicos, es una sustancia UVCB (sustancias de composición desconocida o variable, productos de reacción complejos o materiales biológicos), es decir, el silicat de hierro es una sustancia inorgánica compleja.

3.1 Obtención del clínker de cemento Portland

El componente principal del cemento Portland es el clínker que se produce mediante un proceso de síntesis

rización de una mezcla de constituyentes inorgánicos denominada harina de crudo, en un horno cilíndrico rotatorio, a una temperatura en torno a los 1450°C. El clínker del cemento Portland está formado por una mezcla de silicatos, aluminatos y ferritoaluminatos de calcio, por lo que harina de crudo debe de contener hierro, además de calcio, silicio y aluminio, entre otros elementos químicos.

El cemento Portland común es un producto de construcción que está normalizado a nivel europeo en la norma de especificaciones armonizada UNE-EN 197-1^{11,12} y reglamentado, tanto a nivel europeo (Reglamento de Productos de Construcción) a través del anejo ZA de la norma armonizada de especificaciones de cementos, como a nivel nacional mediante las Instrucciones del hormigón estructural y de recepción del cemento, EHE-08¹³ y RC-16¹⁴, respectivamente. Sin embargo, el constituyente principal del cemento Portland, el clínker, tiene un nivel de especificación muy reducido. La norma UNE-EN 197-1 tan sólo especifica que el clínker debe estar constituido por silicatos de calcio (C_3S y C_2S) en un contenido superior a dos tercios¹². El resto del clínker se compone de fases que contienen hierro y aluminio, y otros compuestos. En cuanto al óxido de magnesio, éste no debe exceder del 5,0% en masa. Finalmente, la relación CaO/SiO_2 no deberá ser inferior a 2,0. Por tanto, el fabricante tiene una gran libertad para aplicar su conocimiento en el control del proceso de producción del clínker del cemento Portland.

En este contexto, el silicato de hierro puede ser un compuesto aportador de hierro para formar la mezcla que constituye la harina de crudo que se introduce en el horno de clinkerización para producir el clínker del cemento Portland. Su utilización es positiva desde el punto de vista medioambiental ya que evita el uso de materiales naturales extraídos de canteras como, por ejemplo, minerales de hierro (limonita ($FeO(OH) \cdot nH_2O$) o la pirita de hierro (FeS_2 , disulfuro de hierro (II))) y rocas (pizarra). Por otro lado, su utilización competiría con materiales residuales de algunas industrias que también podrían ser aportadores de hierro (cascarilla hierro, cenizas de pirita, etc.).

La cantidad de hierro en la harina de crudo va a afectar directamente al contenido de ferrito aluminato tetracálcico, C_4AF , del clínker¹⁵. Mediante la fórmula de Bogue se podría calcular directamente la cantidad de ferrito aluminato tetracálcico, C_4AF , del clínker a partir de la cantidad de Fe_2O_3 del crudo ($C_4AF = 3,04 \times Fe_2O_3$). Además, el fabricante debe de controlar el proceso de fabricación mediante lo que se conoce como módulos del clínker. Estos son, el módulo hidráulico (MH), el de silicatos (MS) y el de alúmina o fundentes (MF), además del índice de saturación en cal (IS). Realmente, los parámetros que se utilizan en la práctica son los tres últimos. En particular, el módulo de fundentes es el que se ve más afectado por el contenido de Fe_2O_3 en el crudo y nos da una idea de la cantidad de fase líquida que se formará durante la clinkerización¹⁶. Cuanto mayor sea la cantidad de fase líquida, menos viscosa será masa durante la clinkerización y más fácil será la cocción. Una cantidad de

C_4AF en torno al 8% indicará que la facilidad de cocción es moderada, mientras que por encima del 12% indicará que es buena.

Los rangos y los valores habituales para estos módulos se muestran en la Tabla 1.

3.1.1 Fase líquida del clínker del cemento Portland

En el proceso de clinkerización se encuentran dos fases, una sólida y otra líquida. La primera se compone fundamentalmente de alita, belita y cal libre, mientras que la segunda tan sólo representa el 25% del total y la constituyen óxidos de hierro, aluminio y calcio junto con otros componentes minoritarios. Esta fase líquida actúa como fundente favoreciendo las reacciones de transferencia iónica. Cuando esta fase líquida se enfría y se solidifica a la salida del horno, se forman cristales de aluminatos y ferritos.

El módulo de fundentes indica la proporción relativa de alúmina y de fase ferrítica en el clínker. Si se aumenta el módulo de fundentes significará que habrá un incremento de alúmina y un descenso de ferrita en el clínker, por un lado, y aumentará la viscosidad de la mezcla por otro. Módulos de fundentes por debajo de 1,4, con un mayor contenido de Fe_2O_3 , implicarán un descenso de viscosidad y una mayor penetrabilidad de la fase líquida del clínker en los ladrillos refractarios del horno del clínker de cemento Portland.

La viscosidad de la fase líquida del clínker depende, fundamentalmente, de los iones anfóteros Al^{3+} y Fe^{3+} ¹⁶ que tienen números de coordinación 4 ó 6, por lo que formarán tetraedros u octaedros, respectivamente, con el oxígeno. Los primeros con propiedades ácidas y los segundos con propiedades básicas. Los enlaces metal-oxígeno en los octaedros son más débiles, por lo que se descomponen más fácilmente en iones libres promoviendo que la viscosidad de la fase líquida sea menor. Por tanto, la viscosidad dependerá del equilibrio ácido-base de la Eq. (1).



Los álcalis desplazan este equilibrio hacia la izquierda, aumentando la viscosidad de la fase líquida; mientras que los sulfatos lo desplazan a la derecha, disminuyendo la viscosidad. En el caso de los sulfatos alcalinos, el efecto del sulfato predomina sobre el de los álcalis^{17,18}. En ausencia de sulfatos, los álcalis inhiben la formación de C_3S a partir del C_2S más CaO ya que estabilizan al C_2S .

La fase ferrítica se compone de una serie de soluciones sólidas con una composición que va del C_2F , cuando el módulo de fundentes es menor de 0,64, al C_6A_2F , con la mayor cantidad de alúmina posible¹⁵. En la mayoría de los casos, se puede decir que la composición de la fase ferrítica es similar a C_4AF . Los contenidos elevados de aluminio ferrito tetracálcico ($C_4AF > 12\%$) facilitan la cocción del clínker y dan un color oscuro al clínker. Contenidos medios ($C_4AF = 8 - 11\%$) también son adecuados y dan un clínker más claro.

Por encima de 1300°C se forma fase líquida y C_2S y, posteriormente, se forma C_3S a partir del C_2S y CaO . La formación de C_3S depende de la difusión de CaO en la fase líquida. Por tanto, la velocidad de formación del C_3S es proporcional a la cantidad de fase líquida y a la temperatura.

Tabla 1. Módulos de los *clínteres del cemento Portland*.

Módulo	Fórmula	Valores habituales	Valores extremos
Módulo hidráulico	$MH = \frac{CaO}{(SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)}$	1,7 < MH < 2,3	MH < 1,7 Se produce poco C ₃ S, por lo que da poca resistencia a compresión a 28 días (R28D).
			MH > 2,3 Se origina un exceso de cal libre por lo que cuando se hidrata puede dar expansiones.
Módulo de silicatos (SR = silica ratio)	$MS = \frac{SiO_2}{(Al_2O_3 + Fe_2O_3)}$	1,6 < MS < 4,1 El rango más habitual es 2,3-2,6.	MS < 1,6 Se produce poco C ₃ S + C ₂ S, por lo que da poca resistencia a compresión a 28 días (R28D).
			MS > 3,2 Se producen muchos silicatos de calcio en el clínter y poca alúmina y ferrita, es decir, poca fase líquida, lo que conlleva una difícil cocción y elevado consumo de combustible. Se dificulta la formación de costra en el horno lo que podría producir un deterioro del revestimiento interno. En el caso de los cementos blancos este módulo puede llegar a valores superiores a 5 por la escasez de hierro; por otro lado, emplean otros fundentes como la fluorita ¹⁹ . El fraguado y endurecimiento podría ser más lento.
Módulo de fundentes (AR = alumina ratio)	$MF = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$	1,4 < MF < 3,7 Valor óptimo = 1,4-1,6 (puede variar en función del contenido de MgO, Na ₂ O, K ₂ O, etc.) ^{15, 16} . El rango más habitual es 1,6-1,8.	MF = 1,38 Las fases aluminicas y ferríticas se funden completamente a 1338°C ¹⁶ . Al aumentar la temperatura, aumenta la fase líquida. Además, la presencia de álcalis reduce la temperatura de formación de la fase líquida y su viscosidad.
			MF < 1,4 Si MF es alto y MS bajo, indica cemento de fraguado rápido. Si MF es 0,637, toda la alúmina formará C ₄ AF y no habrá C ₃ A. Módulos de fundentes por debajo de 1,4, con un mayor contenido de Fe ₂ O ₃ , implicarán un descenso de viscosidad y una mayor penetrabilidad de la fase líquida del clínter en los ladrillos refractarios del horno del clínter de cemento Portland. Si el módulo es demasiado bajo, y en ausencia de sílice libre, se producen pegaduras y formación de bolas.
			Valores elevados del MF: Se reduce el contenido de fase líquida y aumenta la viscosidad, lo que dificulta la cocción y aumenta el consumo de combustible es mayor. Aumenta el contenido de C ₃ A y disminuye el de C ₄ AF. Aumenta el contenido de C ₂ S y C ₃ S (C ₂ S > C ₃ S). Hay una cierta tendencia a presentar un fraguado más rápido y elevadas resistencias a corta edad.
Índice de saturación en cal (LSF = lime saturation factor)	$IS = \frac{CaO - 0,7 SO_3}{(2,8 SiO_2 + 1,2 Al_2O_3 + 0,65 Fe_2O_3)}$	90,5 < IS < 104,1 El rango más habitual es 95-98.	IS < 90 Poca cantidad de alita, C ₃ S → Cementos belíticos (C ₂ S).
			IS > 102 Elevada relación C ₃ S/C ₂ S. Difícil cocción del clínter.
Relación molar de álcali/azufre	$\frac{Alk}{SO_3} = \frac{\frac{K_2O}{94} + \frac{Na_2O}{62} - \frac{Cl^-}{71}}{\frac{SO_3}{80}}$	0,8 < Alk/SO ₃ < 1,2	Si la relación Alk/SO ₃ > 1 hay que añadir azufre para reducir la volatilidad de los álcalis. El exceso de álcalis hace que éstos se incorporen en la fase aluminica (C ₃ A) formando álcali-aluminatos y promueve la transformación del aluminato de cúbico a ortorrómbico. Un exceso de sulfatos produce K ₂ SO ₄ ·2CaSO ₄ (Langbeinite) y se incorpora en la belita y, en casos extremos, forma CaSO ₄ .
Grado de sulfatación (DS = degree of sulphatation)	$GS = \frac{74,41 SO_3}{(Na_2O + 0,658 K_2O)}$	34,8 < GS < 188,5	El grado de sulfatación es la relación molar entre el SO ₃ y los álcalis, el cual se determina en la materia prima y en el clínter. Si su valor en el clínter es inferior o igual al 100% indica que todo el azufre se encuentra formando sulfatos alcalinos. Si su valor es superior indica que parte reacciona con el calcio formando mezclas de K ₂ SO ₄ ·2CaSO ₄ y CaSO ₄ ²⁰ . Por tanto, disminuyendo el grado de sulfatación, la volatilidad de los óxidos alcalinos aumenta.

En la clinkerización del crudo para obtener clínker de cemento Portland gris, el Fe_2O_3 actúa como fundente ya que su presencia permite reducir la temperatura de formación de la fase líquida desde 1455°C , en un sistema C-A-S, hasta 1338°C en el sistema C-A-F-S (18-22% de fase líquida) en el que se encuentra un eutéctico cuaternario (54,5% CaO, 6% SiO_2 , 22,7% Al_2O_3 , 16,5% Fe_2O_3). En conclusión, la incorporación de Fe_2O_3 reduce el módulo de fundentes, y la temperatura de formación de la fase líquida, por lo que contribuye favorablemente en la marcha del horno de clinkerización¹⁵.

El valor óptimo del módulo de fundentes puede encontrarse entre los valores comprendidos entre 1,38¹⁶ y 1,6¹⁵.

El contenido de hierro y de aluminio en la harina del crudo tiene un papel fundamental en la formación de ferrito aluminato tetracálcico, C_4AF y de aluminato tricálcico, C_3A , en el clínker. Este hecho es especialmente relevante en el caso de los cementos resistentes a los sulfatos, SR y SRC, y en los cementos resistentes al agua de mar, MR, en los que el contenido de aluminato tricálcico, C_3A , se limita en las normas UNE-EN 197-1 (SR), UNE 80303-1 (SRC) y UNE 80303-1 (MR)¹⁴. Además, en el caso de los cementos SRC de la UNE 80303-1 y MR de la UNE 80303-2, también se especifica la cantidad máxima de ferrito aluminato tetracálcico, C_4AF .

El contenido de C_3A se calcula con la fórmula de Bogue, considerando el contenido de óxido de aluminio (A) y el de óxido férrico (F).

$$C_3A = 2,6504 A - 1,6920 F \quad (2)$$

El contenido de hierro en la harina de crudo se ajusta mediante los correctores de hierro, siendo el silicato de hierro, proveniente del horno eléctrico dentro del proceso de obtención del cobre electrolítico, uno de ellos²¹. El papel de los correctores de hierro es, en general, el aporte de hierro, pero, en particular, su participación en la formación de C_4AF en detrimento de la formación de C_3A . De esta forma, contribuyen a reducir la cantidad de C_3A en los clínkeres de los cementos resistentes a los sulfatos, SR y SRC, y de los cementos resistentes al agua de mar, MR. En el caso de los cementos resistentes a los sulfatos, SR, de la norma europea UNE-EN 197-1, deben cumplir los siguientes requisitos: CEM I: $\text{C}_3\text{A} < 0\%$, $< 3\%$ ó $< 5\%$ según corresponda; y en el CEM IV: $\text{C}_3\text{A} < 9\%$.

En el presente estudio se han comparado dos clínkeres, el primero fabricado sin emplear silicato de hierro y el segundo fabricado con él (clínker 2 de la Tabla 2). Se ha podido llegar a la conclusión de que la utilización de silicato de hierro como corrector de hierro en el clínker no afecta de forma significativa a la composición del clínker del cemento Portland. Esto se evidencia comparando los valores de los óxidos principales obtenidos mediante análisis de ambos clínkeres y verificando que se encuentran dentro del mismo orden de magnitud. En cuanto a los compuestos minoritarios, se observa que su contenido en el clínker fabricado con silicato de hierro es inferior que el correspondiente en el clínker fabricado con otros correctores de hierro, tales como la limonita, piritas, etc. La explicación a estos hallazgos se encuentra en el hecho de que este material no presenta las impurezas habituales de los

minerales naturales (limonita, piritas, etc.). En consecuencia, se puede decir que la utilización de silicato de hierro como corrector del hierro en la fabricación del clínker del cemento Portland tiene un doble impacto ambiental positivo: i) Contiene menos compuestos minoritarios; ii) Se evita la contaminación producida por los correctores habituales de hierro utilizados en la fabricación de clínker Portland (limonita, piritas, etc.) en la extracción minera y en su transporte desde la cantera hasta la fábrica de cemento.

En conclusión, se podría decir que la utilización de silicato de hierro para la fabricación de clínker de cemento Portland tiene un impacto positivo en el ambiente y sobre la salud humana debido a que su utilización evita el uso de otros materiales con un impacto menos favorable.

Tabla 2. Composición de dos clínkeres de cemento Portland: 1) fabricado sin emplear el silicato de hierro, 2) fabricado con silicato de hierro.

Elemento (%)	Clínker 1 SIN silicato de hierro	Clínker 2 CON silicato de hierro
Al_2O_3	4,42	4,78
Fe_2O_3	2,66	3,09
CaO	65,27	65,63
MgO	1,53	1,53
SO_3	1,17	1,76
K_2O	0,98	0,93
Na_2O	0,16	0,09

Finalmente, en la Tabla 3 se muestra la evolución histórica del consumo de los correctores de hierro más habituales que se han empleado en los diez últimos años en las fábricas españolas. Se comprueba que el silicato de hierro es el segundo corrector más utilizado detrás de las pizarras a partir del año 2014. En la Figura 3 se representa la producción de clínker Portland gris frente al consumo de correctores de hierro desde el año 2006 hasta el año 2015. Existe una relación lineal entre ambas variables a lo largo del tiempo, esto induce a pensar que la previsión del consumo de correctores de hierro va ligada al aumento de la producción de clínker de cemento Portland en las fábricas españolas. En definitiva, el silicato de hierro es un material que se utiliza como corrector de hierro en la industria del cemento española en el siglo XXI de forma sistemática.

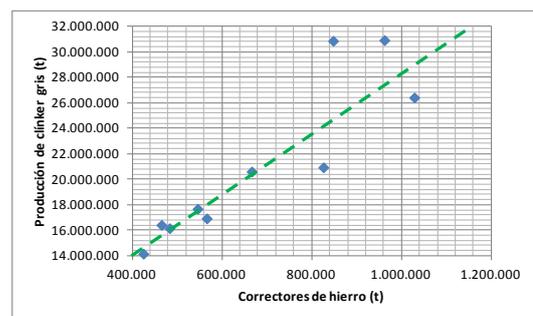


Figura 3. Producción de clínker gris frente a la utilización de correctores de hierro desde el año 2006 hasta el año 2015.

Tabla 3. Utilización de correctores de hierro en las fábricas de cemento integrales de España desde el año 2006 hasta el año 2015.

(Datos en toneladas)	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Minerales de hierro	283.041	282.502	489.241	429.750	176.605	136.652	199.405	154.524	149.893	171.577
Piritas	115.121	93.975	45.856	45.628	49.599	43.010	12.042	14.100	14.056	18.152
Pizarras	489.358	408.180	418.534	286.210	338.280	299.450	254.139	242.623	283.572	336.228
Cascarilla hierro	74.315	62.928	74.757	64.256	101.641	66.565	17.632	13.559	17.695	39.919
Silicato de hierro	90.489	68.346	42.778	33.228	84.636	100.353	157.201	153.884	185.364	176.125

3.2 Agente abrasivo

El silicato de hierro también se puede utilizar como material abrasivo²². De esta forma, podría reemplazar a los abrasivos no metálicos que se utilizan para la preparación de superficies metálicas mediante la técnica de chorreado. Más concretamente, el silicato de hierro es útil para las funciones siguientes:

- Tratamiento superficial para la aplicación de pinturas en tanques estructurales de carga y de lastre y en otras estructuras de buques.
- Tratamiento superficial para la aplicación de pinturas en otras estructuras metálicas.

Desde el punto de vista ambiental, la utilización del silicato de hierro evitaría la utilización de los siguientes recursos naturales:

- Granate.
- Arena de olivino.
- Arena de sílice.
- Óxido de aluminio fundido.
- Estauroлита.

La capacidad abrasiva del silicato de hierro se ha comprobado mediante la realización de los ensayos que se especifican en la UNE-EN ISO 11126-3: *Preparación de sustratos de acero previa a la aplicación de pinturas y productos relacionados Especificaciones para materiales abrasivos no metálicos destinados a la preparación de superficies por chorreado. Parte 3: Escoria del refinado de cobre*⁸. Los requisitos de esta norma exclusivamente se aplican a los materiales abrasivos en lo que se denomina “condición de suministro”, es decir, que son de nueva utilización. Por tanto, no son de aplicación a los materiales abrasivos durante o después de su uso de forma habitual.

La Tabla 4 presenta los valores analizados del silicato de hierro de Atlantic Copper, S.L.U. destinado a ser material abrasivo conforme con la UNE-EN ISO 11126-38. Finalmente, la Tabla 5 muestra el consumo de silicato de hierro en España utilizado como material abrasivo desde 2011 hasta 2015. Por tanto, se puede decir que en la actualidad se emplean unas 9.000 toneladas/año de silicato de hierro como material abrasivo destinado a la preparación de superficies

Tabla 4. Análisis del silicato de hierro conforme con las especificaciones y métodos de ensayo citados en la UNE-EN ISO 11126-3 para su uso como material abrasivo.

Propiedad	Valor	Método de ensayo
Intervalo de tamaño de partícula y su distribución	Véase la Fig. 4	ISO 11127-2
Densidad aparente, kg/m ³	1,6-1,9 × 10 ³	ISO 11127-3
Dureza Mohs ¹⁾	6,6-7,5	ISO 11127-4
Dureza Vickers, kg/mm ²	> 660	ISO 11127-4
Humedad, % (m/m)	< 0,2	ISO 11127-5
Conductividad del extracto acuoso, mS/cm	< 25	ISO 11127-6
Conductividad del extracto acuoso, µS/cm	< 150	ASTM D-4940
Cloruros solubles en agua, % (m/m)	<10ppm	ISO 11127-7

¹⁾ Puede ser usado otro método para determinar la dureza, con unos requisitos mínimos apropiados, por acuerdo entre las partes interesadas.

Tabla 5. Utilización del silicato de hierro en España como material abrasivo desde 2011 hasta 2015 y como material de relleno en España (2015 – 2016).

Material abrasivo (Datos en toneladas)	2011	2012	2013	2014	2015
Silicato de hierro	5.367,75	12.382,36	7.441,65	5000	8.855
Material de relleno (Datos en toneladas)	2015		2016		
Silicato de hierro	2.751		2.605		

3.3 Material de relleno

El silicato de hierro utilizado como material de relleno aportaría, además de los beneficios tecnológicos esperados, un claro beneficio ambiental ya que evitaría la utilización de materiales de relleno naturales extraídos de canteras, con el consiguiente impacto ambiental negativo²³. Los recursos naturales, cuyo uso se evitaría, son los áridos naturales que tradicionalmente se vienen empleando como material de relleno drenante en las obras hidráulicas de ingeniería civil. El primer estudio que se ha realizado es la caracterización de su curva granulométrica (Figura 4). Se ha comprobado que dicha curva cumple con los requisitos de la norma armonizada UNE-EN 13242⁹.

El silicato de hierro de Atlantic Copper, S.L.U. tiene marcado CE conforme con el Reglamento de productos de la Construcción (RPC). En particular, dispone de un Certificado de Conformidad de Control de Producción en Fábrica con número 0099/CPR/A60/0697, el cual fue emitido por primera vez el 22 de enero de 2008 y tiene fecha de expiración del 22 de enero de 2020. Por todo ello, se puede afirmar que se realizan todos los ensayos obligatorios para el mantenimien-

to de dicho marcado CE conforme con la norma de especificaciones armonizada UNE-EN 13242 "Áridos para capas granulares y capas tratadas con conglomerados hidráulicos para uso en capas estructurales de firmes"⁹. La Tabla 6 presenta la periodicidad de los ensayos y los resultados obtenidos.

En cuanto a los ensayos de lixiviación del silicato de hierro, se realizaron conforme con la norma alemana DIN 38414 S-4 por GEOCISA (Ref. 272/3280/97)¹⁰. Los resultados de estos ensayos permitieron la verificación del cumplimiento de los requisitos requeridos en el Real Decreto 849/1986²⁴, en consecuencia, la utilización del silicato de hierro como material de relleno en obras civiles, especialmente hidráulicas, no tiene ningún impacto ambiental negativo.

Por otro lado, el uso del silicato de hierro permite reemplazar materiales de relleno tradicionales de origen natural que se suelen colocar como relleno de zanjas, terrenos, terraplenes, etc., y para la preparación de lechos o "camas" para acomodar y estabilizar a las canalizaciones flexibles. Como se puede apreciar, su empleo podría evitar la utilización de recursos naturales provenientes de canteras, es decir, se dejarían de extraer unas cantidades apreciables de áridos naturales para relleno, en particular, arenas de diferente naturaleza; de entre las cuales, las de cuarzo y caliza son las más abundantes. Con respecto a la instalación del silicato de hierro en zanja de tuberías, la cama de apoyo de la tubería flexible es necesaria para evitar problemas de asentamientos. Ésta puede formarse con una capa de silicato de hierro de 10 a 20 cm de espesor, en función

del diámetro de la tubería. Hay que destacar que estas "camas" no son necesarias con tuberías rígidas como las de hormigón armado ya que tienen una resistencia estructural suficiente para resistir el asentamiento del material y los movimientos del terreno.

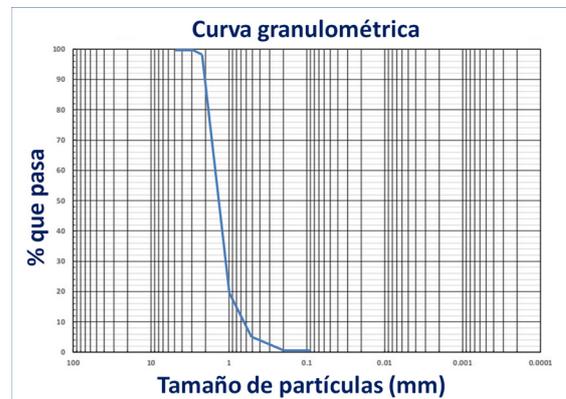


Figura 4. Análisis granulométrico del silicato de hierro (UNE-EN 933-1)

Asimismo, el relleno realizado con silicato de hierro se puede completar con el material procedente de la propia excavación, con material de aportación u otro material seleccionado compactado. El espesor de estos rellenos y su naturaleza variará en función del material de la tubería flexible por razones de durabilidad. Por ejemplo, con tuberías de acero al carbono o PVC se rellenará con este material hasta 20 cm por encima de la generatriz superior de la tubería, mientras que, en el caso de tuberías de hormigón armado, 10

Tabla 6. Resultados de los ensayos de autocontrol del silicato de hierro con relación al marcado CE de áridos para capas granulares y capas tratadas con conglomerados hidráulicos para uso en capas estructurales de firmes (UNE-EN 13242:2003) realizados en los últimos cuatro años.

Normas de Ensayo	Nombre del Ensayo	Frecuencia de ensayo	2013		2014		2015		2016		Valores límite	
			1º semestre	2º semestre	1º semestre	2º semestre	1º semestre	2º semestre	1º semestre	2º semestre		
PROPIEDADES GEOMÉTRICAS DE LOS ÁRIDOS												
UNE-EN 933-1:1998	Determinación de la granulometría de las partículas	1 / semana	Realizado semanalmente									
PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS ÁRIDOS												
UNE-EN 1744-1:1999	Apdo. 11	Contenido total en azufre	1 / año	2,2	0,8		0,1		0,4		0,1	≤2%
	Apdo. 12	Sulfatos solubles en ácido	1 / año	0,6	0,8		0,3		0,3		0,0	≤ 1%
	Apdo. 19.1	Desintegración del silicato bicálcico	2 / año	Est.	Est.	Est.		Est.	Est.	Est.	Est.	No desintegra
	Apdo. 19.2	Desintegración del hierro	2 / año	Est.	Est.	Est.		Est.	Est.	Est.	Est.	No desintegra
	Apdo. 19.3	Estabilidad de volumen	2 / año		1,6	1,1	1,3	0,0	0,0	0,1		≤ 5%
PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ÁRIDOS												
UNE-EN 1097-6:2014	Determinación de la densidad de partículas	1/año		3,8		3,7	3,8	3,7	3,7			3,6-4,0 g/cm ³
UNE-EN 1097-6:2014	Determinación de la absorción de agua	1/año		0,2		0,3	0,2	1,0	0,3	0,3		≤ 0,5%
DESCRIPCIÓN PETROGRÁFICA DE LOS ÁRIDOS												
UNE-EN 932-3/A1:2004	Descripción petrográfica simplificada	1 cada 3 años		DP								Realizado

cm por encima de la generatriz superior de la tubería. Finalmente, se completa el relleno con el mismo u otro material seleccionado hasta 30 cm por encima de la capa anterior. Los rellenos de zanjas se pueden completar con el material procedente de la propia excavación hasta la cota del terreno o con otro material de aportación según se considere en cada proyecto.

Como resumen de todo ello, se puede destacar que la norma UNE-EN 1610 “Construcción y ensayos de desagües y redes de alcantarillado”²⁵, especifica un espesor mínimo de relleno de 15 cm por encima de la parte superior de la tubería y de 10 cm por encima de la junta. El espesor del relleno de la primera zona en el caso de utilizar silicato de hierro es de unos 30-50 cm, mientras que el silicato de hierro utilizado de relleno envolvente proporciona suficiente estabilidad en el terreno y capacidad portante para canalizaciones y tuberías de material flexible enterradas.

El histórico de consumo del silicato de hierro como material de relleno se sitúa en torno a las 2.700 toneladas al año (Tabla 5).

4. CONCLUSIÓN

El silicato de hierro, obtenido como producto de la escoria metalúrgica que se genera en el Horno Eléctrico en la fase de fusión del concentrado de cobre al añadirse sílice como fundente para separar el hierro en el proceso de obtención del cobre, se utiliza fundamentalmente en tres aplicaciones:

- i) como corrector de hierro en la fabricación del clínker del cemento Portland en sustitución de minerales de hierro.
- ii) como material abrasivo en la limpieza de barcos
- iii) como material de relleno para la construcción de “camas” para las tuberías.

Como corrector de hierro en la fabricación del clínker del cemento Portland en sustitución de recursos naturales tales como algunos minerales de hierro (limonita, pirita, etc.), en este estudio se ha demostrado que la utilización de silicato de hierro tiene un impacto ambiental positivo, que se suma al que se obtiene al evitar la contaminación producida en la extracción minera y en su transporte desde la cantera hasta las fábricas de cemento. La previsión de consumo va ligada al aumento de la producción de clínker de cemento Portland en las fábricas españolas. El silicato de hierro, desde el punto de vista del control de proceso de la fabricación del clínker del cemento Portland, afecta al módulo de fundentes y, desde la perspectiva de las especificaciones del clínker de los cementos resistentes a los sulfatos, SR y SRC, y de los cementos resistentes al agua de mar, MR, contribuye a que tengan un contenido de C_3A reducido. Finalmente, cuando se comprara un clínker fabricado con silicato de hierro con otro clínker fabricado con los correctores de hierro tradicionales, se verifica que los compuestos minoritarios son menores en el primer caso; esto es una clara consecuencia de la ausencia de

las impurezas típicas de los minerales naturales (limonita, piritas, etc.) en el silicato de hierro.

El material abrasivo conocido como granalla de silicato de hierro y empleado en la limpieza de barcos evita el consumo de recursos naturales escasos, un ejemplo de esto es el granate (granalla garnet).

En cuanto al silicato de hierro utilizado como relleno drenante en obras hidráulicas y, más concretamente, en la colocación de “camas” para tuberías flexibles, evita el uso de áridos silíceos o calizos (arenas naturales). Finalmente, con los ensayos de lixiviación se ha verificado el cumplimiento de los requisitos del Real Decreto 849/1986 y, en consecuencia, se concluye que no tiene ningún impacto ambiental negativo cuando se emplea como material de relleno.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores quisieran agradecer a la empresa Atlantic Copper, S.L.U. toda la información facilitada para la realización de este artículo.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Comisión Europea (2014). COM(2014) 398 final. “Hacia una economía circular: un programa de cero residuos para Europa”. Comunicación de la comisión al parlamento europeo, al consejo, al comité económico y social europeo y al comité de las regiones. Bruselas, 2.7.2014.
2. Comisión Europea (2015). COM(2015) 595 final. 2015/0275 (COD). Propuesta de Directiva del Parlamento europeo y del Consejo por la que se modifica la Directiva 2008/98/CE, sobre los residuos. Bruselas, 2.12.2015.
3. Comisión Europea (2015). COM(2015) 614 final. “Cerrar el círculo: un plan de acción de la UE para la economía circular”. Comunicación de la comisión al parlamento europeo, al consejo, al comité económico y social europeo y al comité de las regiones. Bruselas, 2.12.2015.
4. Sanjuán, M.A. Cemento y hormigón en la economía circular. CEMENTO HORMIGÓN - Número Extraordinario de 2016. Revista Técnica Cemento Hormigón. 2016, 976, 6-16.
5. McDonough W.; Braungart, M. Cradle to Cradle: Remaking the Way We Make Things. North Point Press. 2002
6. UNE-EN 196-2:2014 “Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos”.
7. UNE-EN 933-1:2012 “Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 1: Determinación de la granulometría de las partículas. Método del tamizado”.
8. UNE-EN ISO 11126-3:1998 “Preparación de sustratos de acero previa a la aplicación de pinturas y productos relacionados. Especificaciones para materiales abrasivos no metálicos destinados a la preparación de superficies por chorreado. Par-

- te 3: Escoria del refinado de cobre. (ISO 11126-3:1993)”.
9. UNE-EN 13242:2003 “Áridos para capas granulares y capas tratadas con conglomerados hidráulicos para uso en capas estructurales de firmes”.
10. GEOCISA (1997). Ensayos de lixiviación del material realizados conforme con la norma alemana DIN 38414 S-4. Informe Técnico nº4831/97-4-20130 (Ref. 272/3280/97). Madrid, Julio, 1997.
11. Sanjuán, M.A.; Calleja, J. De las normas de especificaciones de cementos de 1996 a las correspondientes de 2000 y 2001. *Revista Técnica Cemento Hormigón*. 2002, 836, 20-27.
12. Sanjuán, M.A. Las novedades de la norma europea de especificaciones de cementos comunes EN 197-1:2011. *Revista Técnica Cemento Hormigón*. 2012. 948, 4-25.
13. Comisión Permanente del Hormigón (2008). Instrucción del hormigón estructural (EHE-08), Ministerio de Fomento. España.
14. Comisión Permanente del Cemento (2016). Instrucción para la recepción de cementos (RC-16). Ministerio de Fomento. España.
15. Johansen, V. Cocción de clínker de cemento portland en hornos rotatorios. *Mater. Construcc.* 1977, 27, 85-101. <https://doi.org/10.3989/mc.1977.v27.i166-167>
16. Herath Banda, R.M.; Glasser, F.P. Role of iron and aluminum oxides as fluxes during the burning of Portland cement. *Cement Concrete Res.* 1978, 8, 319-324. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(78\)90101-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(78)90101-1)
17. Odler, I.; Wonnemann, R. Effect of alkalies on portland cement hydration: I. Alkali oxides incorporated into the crystalline lattice of clinker minerals. *Cement Concrete Res.* 1983, 13, 477-482. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(83\)90005-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(83)90005-4)
18. Mota, B.; Matschei, T.; Scrivener, K. Impact of NaOH and Na₂SO₄ on the kinetics and microstructural development of white cement hydration. *Cement Concrete Res.* 2018, 108, 172-185. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.017>
19. Tobón, J. I.; Díaz-Burbano, M. F.; Restrepo-Baena, O. J. Optimal fluorite/gypsum mineralizer ratio in Portland cement clinkering. *Mater. Construcc.* 2016, 66, e086. <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2016.05515>
20. Locher, F.W. Ed. *Cement - Principles of production and use*. Düsseldorf. 2006.
21. García Medina, L. E. ; Orrantia Borunda, E.; Aguilar Elguézabal, A. Use of copper slag in the manufacture of Portland cement. *Mater. Construcc.* 2006, 56, 31-40.
22. Gorai, B.; Jana, R.K.; Premchand. Characteristics and utilisation of copper slag: a review. *Resour. Conserv. Recycl.* 2003, 39, 299-313. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(02\)00171-4](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(02)00171-4)
23. Al-Jabri, K. S.; Al-Saidy, A. H.; Taha, R. Effect of copper slag as a fine aggregate on the properties of cement mortars and concrete. *Constr. Build. Mater.* 2011, 25, 933-938. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.06.090>
24. Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, que desarrolla los títulos preliminar I, IV, V, VI y VII de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas. https://boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-1986-10638
25. UNE-EN 1610:2016 “Construcción y ensayos de desagües y redes de alcantarillado”.