

INFLUENCIA EN LA HUELLA HIDRICA EN LA FABRICACIÓN DE HORMIGÓN CON ESCORIA DE COBRE Y POLVO DE HUMO

Pérez García F.¹, De Andres J. R.², Rubio Cintas MD³, Parrón Vera M.A⁴, Parrón Rubio M.E.⁵

¹Dpto. de Ingeniería Civil, Materiales y Fabricación. Universidad de Málaga. perez@uma.es

²Dpto. de Expresión Gráfica, Diseño y Proyectos. Universidad de Málaga. jrandres@uma.es

³Dpto. de Ingeniería Industrial y Civil. Universidad de Cádiz. mariadolores.rubio@uca.es

⁴Dpto. de Ingeniería Industrial y Civil. Universidad de Cádiz. miguelangel.parron@uca.es

⁵Universidad de Málaga. m.eugenia.parron@hotmail.com

Palabras claves:Huella Hídrica, escoria, hormigón, cobre, polvo de humo.

El aprovechamiento de residuos y subproductos procedentes de la industria y su reutilización ayuda a conservar los recursos naturales al reducir la demanda de materias primas. Al mismo tiempo, se modera la sobreexplotación de los recursos naturales y propicia un mayor respeto medioambiental, sin olvidar las posibilidades técnicas y económicas que resultan fundamentales para el éxito de su aprovechamiento.

El objetivo es desarrollar la aplicación de la escoria de cobre de vertederos, para su valorización como componente del hormigón (sustituyendo al cemento) que generen mejoras económicas y medioambientales en el proceso de transformación de un residuo en un producto reutilizable.

En este estudio se pone de manifiesto como al sustituir el cemento por la escoria de cobre y polvo de humo, la mezcla es sumamente fluida, lo que nos ha llevado a tener que realizar sustracción de agua, con lo que se mejora la característica de Huella Hídrica, reforzando la competencia en la conservación del medio ambiente.

La innovación radica en optimizar la cantidad de escoria de cobre que sustituiremos por cemento. Sin interrelacionarlo con la dosificación del árido ya investigado.

Con esta nueva metodología se aprovecha al máximo un material desechable mediante la reducción del cemento conllevando una disminución en los costes, por la sustitución del residuo depositado en vertederos.

El inevitable crecimiento de los residuos generados como consecuencia de la actividad industrial se ha convertido en los últimos años en un problema complejo y difícil de tratar, sobre todo debido al endurecimiento de las normativas y políticas medioambientales. además de los cambios normativos en materia medioambiental se destaca el hecho de que existe una mayor demanda y concienciación social con el medio natural. estos cambios de normativa unidos al compromiso social por el medioambiente, pone de manifiesto que es necesario plantear otros modelos de consumo diferentes a los que actualmente existen, de manera que sean más sostenibles.

La incorporación de los residuos de la industria a la fabricación del hormigón ya sea como adiciones a la formulación del cemento o a la sustitución parcial o total de los áridos, hacen que por un lado se minimicen las actividades extractivas, las cuales degradan enormemente el medio ambiente y por otro, se de salida a los subproductos industriales.

1.1. Producción industrial del cobre

El proceso metalúrgico del cobre depende del tipo de minerales que se obtengan en la mina. En el caso de obtener minerales sulfurosos se utiliza la vía pirometalúrgica, también conocida como "producción por fundición o concentrados" y en el caso de minerales oxidados será la vía hidrometalúrgica, normalmente conocida por sus siglas en inglés SX-EW.

La producción de cobre procedente de los procesos metalúrgicos via pirometalurgia (concentrados) o hidrometalurgia (SX-EW) se conoce como producción primaria de cobre. Pero existe otra vía, la procedente de chatarras, es decir del reciclaje. Esta última vía es conocida como producción secundaria del cobre.

En el periodo de tiempo de 1980 hasta 2014, la producción primaria oscila entre 7 y 13 millones de toneladas y la de producción secundaria entre 13 y 17 millones de toneladas.

1.2. Obtención de escorias de cobre

En la actualidad se utilizan diversos procesos metalúrgicos para la obtención y recuperación de metales y en cada uno de ellos se producen inevitablemente residuos como la formación de escorias. En todo momento se intenta conseguir un doble resultado, esto es; que los residuos finales contengan la mínima cantidad de metales y que el residuo sea aprovechable para posteriores procesos industriales.

Dentro de los procesos metalúrgicos del cobre solamente se genera escoria en el proceso pirometalúrgico, por cada tonelada de mineral de cobre se generan 0,3 toneladas de escoria, es decir, aproximadamente sería una proporción mineral/escoria de 10/3[1].

1.3. Huella hídrica [HH]

La huella **hídrica** es un indicador de uso de agua que tiene en cuenta tanto el uso directo como indirecto por parte de un consumidor o productor. Es considerada como un indicador global de la apropiación de los recursos de agua dulce, junto a la medición tradicional y restringida de la extracción de agua. Es un indicador multidimensional que muestra los volúmenes de agua consumidos y su origen y da una orientación preliminar sobre los volúmenes necesarios para reducir la contaminación causada por cada actividad.

La idea de huella hídrica surge a partir del concepto de agua virtual. El agua virtual se define como el volumen de agua requerido para producir un bien o un servicio. Fue introducido por Allan en 1993 cuando estaba investigando la opción de 'importar' agua virtual, en lugar de agua real, a través de la importación de productos en los países del Medio Oriente. En los últimos años varios estudios han destacado la importancia de este mecanismo a la hora de conseguir la seguridad hídrica y alimentaria en regiones áridas y semiáridas [2].

La huella hídrica de una persona, colectivo o país se define como el total de agua usada para producir los bienes y servicios consumidos por esa persona, colectivo o país.

La aplicación de la "Huella Hídrica" debe hacerse desde la consciencia de que hasta hace relativamente poco, el pensamiento científico dominante era el reduccionismo, cuyo enfoque considera que basta un conocimiento detallado de cada uno de los componentes de un sistema y de sus leyes fundamentales, para entenderlo globalmente. Y es que, el interés por este indicador surge de la importancia que cobran conceptos como "escasez" y "contaminación" del agua, como consecuencia directa e indirecta de la actividad humana sobre los sistemas hídricos, con el fin de mejorar la gestión –desde la oferta y la demanda- de los recursos hídricos del planeta.[3]

2. Materiales

2.1. Escoria de Cobre

La escoria de cobre es un subproducto procedente de la metalurgia del cobre, donde el cobre metálico se obtiene a partir de concentrados de este mineral. Los principales minerales son sulfuros complejos de cobre y hierro con pequeñas cantidades de sulfuros de otros metales. El proceso de obtención se realiza por medios pirometalúrgicos, oxidando el mineral con aire atmosférico o aire enriquecido con oxígeno, para eliminar el azufre de los gases como dióxido de azufre, y el hierro en forma de escorias obtenidas al añadir un fundente que se combina con el óxido de hierro que se produce.

En un proceso de fundición, la escoria puede ser definida como una fase que contiene sustancias inútiles de un mineral y que inevitablemente está en cualquier operación pirometalúrgica que involucre sistemas fundidos. Las escorias de cobre tienen un papel fundamental durante la pirefinación, debido a la disolución de impurezas de la fase metálica [4, 5, 6].

Según Lovera, Arias y Coronado [6] las escorias de cobre poseen una serie de características, de forma que se garantice la máxima eficiencia durante la operación pirometalúrgica, es decir, que la escoria contenga una cantidad mínima de metal. Estas características son las siguientes:

1. La escoria debe encontrarse completamente líquida a la temperatura de fusión del metal o de la mata.
2. La escoria debe ser fácilmente manejable durante el proceso pirometalúrgico.
3. Las cantidades de metal presente en la escoria deben ser mínimos.
4. Se debe asegurar una buena eliminación de los elementos no deseados.
5. El rango de operación de la escoria debe admitir variaciones tanto en la composición de la misma como en la alimentación del reactor, sin que se produzcan variaciones en el funcionamiento del sistema.

En las escorias generadas en los procesos de fusión metalúrgicos, es recomendable su transformación mediante tratamiento en horno. De esta forma se obtiene un producto químicamente estable y que será comercializado para diferentes usos.

Todas las escorias utilizadas en el desarrollo de este artículo han sido suministradas por la planta que la empresa Atlantic Copper tiene ubicada en la ciudad de Huelva. Aspecto de la escoria de cobre [11]. [Figura 1].



Figura 1: Escoria de Cobre. [Elaboración propia].

Las escorias de cobre se obtienen como material de desecho a partir del proceso pirometalúrgico de minerales sulfurados de cobre, a los que previamente al proceso de fusión, han sido concentrados mediante flotación. Los principales minerales de cobre utilizados son sulfuros complejos de cobre y hierro con pequeñas cantidades de sulfuros de otros minerales.

Durante la fundición del mineral concentrado de cobre se producen dos fases líquidas inmiscibles entre sí. Estas dos fases líquidas son: la mata, rica en cobre (sulfuros) y la escoria, rica en óxidos. La mata pasa a procesos posteriores de conversión, mientras que la escoria fundida se descarga directamente o pasa a procesos de recuperación de cobre, logrando que tengan un porcentaje de cobre menor al 1% antes de descartarlas [8].

La escoria se forma a partir de los óxidos contenidos en la carga del horno y los óxidos de hierro que se producen por la oxidación durante el proceso pirometalúrgico. La composición de óxidos de la escoria varía fundamentalmente en función de la naturaleza de los minerales, de los concentrados, de los fundentes y de las condiciones de la operación [4].

La eliminación del hierro se realiza mediante la adición de sílice como fundente. Este sílice se combina con los óxidos de hierro producidos en la combustión del concentrado formando silicatos, en particular fayalita cuya nomenclatura química es $(\text{SiO}_2)\text{FeO}$, la cual da lugar a la escoria. En el reposador del Horno Flash (horno empleado en el proceso de fusión) se separa por gravedad la escoria del material cobrizo (mata de cobre), vaciándose la escoria producida mediante sangrías periódicas en un Horno Eléctrico (HLE). La misión de este horno es la de limpiar las escorias de partículas cobrizas que no hubieran decantado en el reposador del Horno Flash. Para ello se realiza una reducción de la magnetita presente en la escoria del coque y se adiciona sílice si fuese necesario hasta obtener concentraciones del orden del 30%. La escoria se enfría mediante un sistema de granulación con agua dulce. Una vez enfriada, la escoria se seca y clasifica, dando lugar a un producto final de silicato de hierro químicamente estable [9].

Dentro de la etapa de recuperación del cobre contenido en las escorias que provienen de los procesos de fusión o conversión (ver esquema de proceso en la figura 2.3) , se destacan aquellas denominadas de alta ley. Estas escorias poseen un porcentaje de cobre comprendido entre el 4% y el 10% y su recuperación se realiza en hornos de limpieza o del tipo HLE.

Existen diferentes tipos y calidades comerciales de la escoria de cobre, según humedad y tamaño, todo ello en función de las condiciones del mercado.

Como orden de magnitud por cada tonelada de cobre producido se generan 2,2 toneladas de escorias pirometalúrgicas [10].

En general es posible encontrar tres grupos diferentes de escoria de cobre generada en el proceso pirometalúrgico de los minerales sulfurados de cobre. Los tres grupos son los siguientes:

Escorias granalladas:

Las escorias son obtenidas mediante un rápido enfriamiento directo con el agua. Este es el caso de la planta de Atlantic Cooper en Huelva. [11].

Escorias de vertedero:

Las escorias se depositan en los vertederos y el enfriamiento de las mismas se realiza lentamente.

Escorias de material de descarte (relave) de flotación:

Corresponden a aquellas escorias que debido a un contenido mayor a 2,5% de cobre son reprocesadas mediante flotación, el cual genera escorias como material de desecho.

Según lo indicado anteriormente las escorias se forman a partir de los óxidos contenidos en la carga del horno y los óxidos de hierro que se producen por la oxidación durante el proceso pirometalúrgico. La composición de óxidos de la escoria varía fundamentalmente en función de la naturaleza de los minerales, de los concentrados, de los fundentes, de las condiciones de la operación.[11]

La escoria de cobre está formada por hierro, silicio y aluminio como elementos principales, con concentraciones bajas de elementos como zinc, cobre, calcio y álcalis. La composición química de las escorias utilizadas en este artículo se presenta en la tabla 1.[9]

Con carácter general, los principales óxidos que representan a las escorias se indican en la tabla 2.[5].

Tabla 1: Composición química de las escorias de cobre.

Elemento	Composición (gr/Tn)
SiO ₂	27-30
Al ₂ O ₃	0-4,5
Fe ₂ O ₃	40-50
CaO	0-1,8
MgO	0,2-0,8
S	0,2-0,5
Pb	0,08-0,20
Zn	0,7-1,5
Ni	20-50
Cd	30-160
Bi	90-150
Se	10-50
Cl	≤ 30
Sílica libre	No contiene

Tabla 2: Composición química de las escorias de cobre.

Tipo óxido	Formulación	Porcentaje (%)
Óxido de hierro	FeO, Fe ₃ O ₄	30-40
Óxido de silicio	SiO ₂	35-40
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	Hasta 10
Óxido de calcio	CaO	Hasta 10

2.2. Polvo de humo

El proceso de obtención del acero conlleva una cantidad considerable de residuos con alta toxicidad, debido a los metales pesados que contiene. Los polvos de humo y escoria, como se ha mencionado anteriormente, es el residuo industrial provocado por la siderurgia cuando se realiza el proceso de fundición del acero.

Durante dicho proceso los aceros inoxidable en acerías con horno eléctrico de arco, a partir de una mezcla de chatarra y ferroaleaciones, genera una importante cantidad de humos, captado mediante diversos sistemas.

Los datos de la composición del polvo de humo se desglosan en la tabla 3.

Tabla 3: Composición química de los polvos de humo.[12]

Elemento	Austenítico(%)	Ferrítico(%)
C	0,20-0,40	0,2-0,5
Si	2-4	2-4
Mn	1,8-4,5	1,5-2,5
Sn	0,03-0,3	≤ 0,01
Ni	2-3	≤ 0,3
Cu	0,2-0,6	0,2-0,5
Cr	5-15	7-9
P	0,02-0,1	
S	0,1-0,65	
Mo	0,1-0,4	0,1-0,2
Fe	18-25	23-32
Al	0,2-0,6	
Co	0,1-0,3	
Ti	0,1-0,2	
Ca	5-10	6,5-8
Pb	0,2-2	1-1,5
Zn	5-15	10-20
Mg	2-3,5	2-3
Va	0,01-0,05	

3. Proceso de fabricación.

Desarrollamos un procedimiento para la fabricación de hormigón con escoria y polvo de humo, mediante la valorización de un residuo industrial, en este caso con escoria originada en la industria del cobre, mediante su encapsulación en una matriz cerámica y cementosa de un material compuesto como es el hormigón, empleándola como conglomerante hidráulico. El procedimiento consiste en sustituir una parte del cemento que se aplica como conglomerante, por escoria de cobre y polvo de humo, dadas sus características aglutinantes en una cantidad de hasta un 15% total del cemento, y analizar como disminuye la HH a la hora de reducir el cemento en una proporción considerable, además la escoria y polvo de humo le proporcionan al nuevo hormigón propiedades fluidificantes por lo que también se reduce un 5% de agua a la hora de la fabricación del mismo.

El procedimiento para la elaboración del hormigón se condicionó a realizar las probetas con el mismo material y el mismo porcentaje de escoria y polvo de humo y sustrayendo la misma cantidad de agua, así mismo para tener como referencia patrón y realizar comparaciones se realizan a su vez amasadas de hormigón convencional, utilizando para ello los mismos materiales que para la realización del resto de las probetas de hormigón.

Terminado el proceso de amasado del hormigón se completaron los moldes, vibrándose en una mesa para su compactación a una frecuencia de 42Hz (2400 ciclos por minuto) según UNE 83-301-91.



Figura 2: Moldes [Elaboración propia].

Posteriormente se introduce en una cámara húmeda para su curado siendo este un recinto que permite mantener en su interior una humedad relativa igual o superior al 95% y una temperatura de $20^{\circ} \pm 2^{\circ}C$.

En lo referente a la geometría de las probetas serán normalizadas según EN-12390-1:2000, siendo cúbicas, y cuya dimensión principal es $d=100mm$, sabiendo que la medida es al menos tres veces y media el tamaño nominal del árido en el hormigón. Los moldes en los cuales se realizan los ensayos son estancos y no absorbentes. [Figuras 3 y 4][12]



Figura 3: Probetas[Elaboración propia]

4. Cálculo de la Huella Hídrica.

En la industria de la fabricación del hormigón (Gordillo; 2012), la calidad del producto depende de tres factores: una adecuada dosificación, del mezclado de los agregados y del contenido de agua. Este último de gran importancia a la hora de dosificar un hormigón, tanto que es comparable a la del mismo cemento, las variaciones de este contenido en una mezcla, afectan la dosificación del hormigón, alterando su resistencia, plasticidad, asentamiento, trabajabilidad y permeabilidad. (Carrasco M. 2009).

Antes de llegar a la planta cementera, ya fue necesario usar agua para producir los materiales que intervienen en la producción de hormigón, para deducir esta cantidad se toman dos valores, uno obtenido de un trabajo sobre el agua virtual en productos industrializados, “El recurso agua y sustentabilidad” (Badii et.al; 2008); donde se establece que la demanda para la producción de 1 t. de cemento es de 3.500 litros de agua “de buena calidad”. Por otro lado se investigo cual es el consumo de agua en una planta cementera localizada en la región, de allí se obtuvo que la demanda para generar 1 Tn cemento es de 360 l/t. (en todo concepto es el gasto que genera dicha planta para producirlo). Existen otras plantas de la misma firma, con tecnología más eficiente que consumen 180 l/t. de cemento. [13]

En las tablas 4, 5 y 6 quedan recogidos los resultados obtenidos a partir del estudio anterior, en los ensayos que hemos realizado, tanto para el hormigón convencional como en los que hemos reducido cemento sustituyéndolo por escoria y polvo de humo y también con la reducción de agua para limitar la fluidificación de dicho cemento.

Tabla 4: Ahorro de agua en la fabricación de 1Tn de cemento[Elaboración propia].

Agua	H.C.(1)	15 % (1)
Antes de llegar a cementera	3500	525
Fabricación cemento	360	54
TOTAL Ahorro	0	579

Tabla 5: Ahorro de agua en la fabricación de 1Tn de Hormigón Convencional. [Elaboración propia].

Agua	H.C.(1)	5 % (1)
Fabricación H.C.	604	30,2
TOTAL Ahorro	0	30,2

Tabla 6: Ahorro de agua en la fabricación de 1Tn de Hormigón con escoria y P.H. [Elaboración propia].

Agua	15% + 0%	15% + 5%
Fabricación Hormigón	579	579 + 30,2
TOTAL Ahorro	579	609,2

5. Influencia en la resistencia del hormigón.

Para la realización de este ensayo se utilizaron 6 probetas de cada amasada que se realizó. En la tabla 7 se puede observar el valor promedio de los resultados obtenidos. Las probetas se rompieron a 7, 28 y 90 días utilizándose una prensa hidráulica formada por dos discos rígidos de compresión. Esta junta conserva la carga en la probeta incluso si hubiera un defecto entre las superficies planas. En lo referente a la carga aplicada se seleccionó una velocidad de 0,5 MPa/s. Este ensayo se realizó según UNE-EN 12390-3.

Tabla 7: Resistencia a compresión uniaxial.[Elaboración propia].

Probetas	7 días (Mp)	28 días (Mp)	90 días (Mp)
Hormigón convencional	44,4	49,26	54,43
Reducción 10%Escoria y 5% P.H.	20,83	26,72	32,29
Reducción 10%Escoria, 5% P.H. y 5% agua	40,91	42,87	60,78

6. Conclusiones.

En base a los estudios realizados se observa:

Para la fabricación del hormigón con reducción de cemento por escoria 15% la mayor parte del consumo de agua por unidad se realiza antes de llegar a la planta o lugar donde se fabrica. Al igual que sucede en la fabricación del hormigón convencional. Pero es importante especificar que mientras en el hormigón convencional la reducción de agua establece que éste pierda docilidad a la hora de su puesta en obra, en el hormigón con reducción de cemento, se hace obligatorio llevar a cabo la reducción para aumentar la docilidad, ya que sino éste es demasiado fluidificante y difícilmente manejable.

Por otro lado, la resistencia a compresión del hormigón que ha sido adicionado con escorias y reducido en agua ha visto incrementada su resistencia a 90 días alrededor de 10% respecto al convencional, mientras que si no se efectúa esa reducción de agua pierde un 47% de su resistencia.

En definitiva, estamos fabricando un hormigón utilizable en obras que demanden construcción—de alta resistencia, a la vez que estamos ayudando a la sostenibilidad del medio, ya que la reducción de agua en su fabricación hace que disminuya el gasto de agua consumida equivalente a 4 personas/día, esto con respecto a la evaluación de la HH, pero si también introducimos el factor de consumir escorias que terminan en vertederos pues también estamos ayudando al sostenimiento del medio.

7. Referencias.

- [1] J., Arlandis Rubio: La metalurgia del cobre. Boletín de estudios y desarrollo corporativo de Atlantic Copper S.A. Madrid, p. 13-15 (1999)
- [2] R., Rodríguez Casado, A., Garrido Colmenero, M.R., Llamas Madurga, C., Varela Ortega,: La huella hidrológica de la agricultura española. Fundación Marcelino Botín, Madrid, 2008.
- [3] María,Sotelo Pérez,: Cuestiones de escala en el ámbito de la “Huella Hídrica”, Instituto Universitario de Ciencias Ambientales (IUCA/UCM), 2015.
- [4] G.,Tantaleán Vanini,: Recursos metalúrgicos. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima, Perú. (2004).
- [5] A.K.,Biswas, W.G., Davent Port,: El cobre, metalurgia extractiva. Ed. Limusa, Mexico, 1993.
- [6] P.J.,Mackey: The physical Chemistry of Copper Smetling Slags-a review. Can Metall.,21,p. 221 (1982).
- [7] D.F., Lovera Dávila, Arias V., Coronado Falcón R.: La valoración de las escorias de metalúrgicas como recursos industriales. Revista del Instituto de Investigación FIGMMG, 7, pp. 26-28. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima, Perú. (2004).
- [8] Nelson H, Santander: Pirometalurgia del cobre. 2ª edición. Ed. UTE. Chile, 1979.
- [9] Atlantic Copper (2013): Declaración ambiental.
- [10] R.K.,Gorai B., Jana, and Premchand: Characteristics and utilization of copper slag-a review. Resources, Conservation and Recycling, 39, pp. 299-313. (2003)
- [11] Manuel,Cruz Carrasco, : Estudio de la resistencia y reología de hormigones con adición de escorias de cobre como sustituto del árido fino, Tesis doctoral, Universidad de Málaga, Málaga, 2014.

- [12] M.D.,Rubio Cintas, M.A.,Parrón Vera, F., Contreras de Villar, F.J, Rubio Hernández,,: Resistencia mecánica de hormigones con sustitución de un porcentaje de cemento por polvos de humo y escoria de horno de arco eléctrico, V ACHE, Barcelona 2011.
- [13] María Marcela, Cheble: Adobe y agua virtual, construccion sustentable en regiones semiaridas del noa. UCC.UNC, 2013.