

HACIA LA ECONOMÍA CIRCULAR: VALORIZACIÓN DE UN SUBPRODUCTO DE LA INDUSTRIA DEL ALUMINIO COMO ALTERNATIVA A LA BAUXITA (CRM: MATERIA PRIMA CRÍTICA) EN LA INDUSTRIA REFRACTARIA (BAUXAL II)

Autores: Jessica Montero (a), Roberto Caballero (b); Maximino Herías (b) y Eduardo Arenales (a)

(a) Befesa Aluminio, Crta Luchana Asúa, 13, Erandio (Vizcaya), España

(b) Refractory Solutions Insertec, Etxerre Kaminoa, 21, Basauri (Vizcaya), España.

Objetivo

El proyecto **Bauxal II** tiene como objetivo principal la transformación un producto de origen reciclado, óxido de aluminio secundario, en una materia prima alternativa a las bauxitas en su uso como refractario.

Enfoque

La extracción de Bauxita en el mundo está estimada en 250 millones de toneladas por año, las cuales se usan fundamentalmente en la producción de aluminio primario, como se muestra en la figura 1.

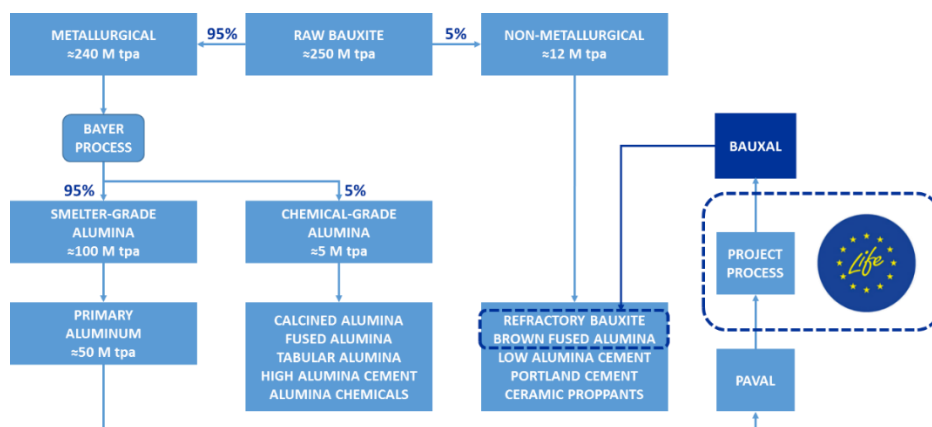


Figura 1.- Ciclo de mercado de la bauxita mineral

El grado no metalúrgico, dedicado a la fabricación de refractarios y abrasivos, supone un 5% de la cantidad total, aproximadamente 10 millones de toneladas anuales. El proceso de transformación de la bauxita mineral en bauxita refractaria pone en el mercado 4 millones de toneladas de bauxita calcinada por año.

Prácticamente toda la industria europea, tanto de materiales como hierro y acero, cemento, vidrio, aluminio, así como la industria química y petroquímica, es gran consumidora de energía y requiere de recubrimientos refractarios para proteger los procesos de alta temperatura. Los productos refractarios actúan principalmente confinando metales fundidos y reduciendo pérdidas de calor. Por cada tonelada de producto producido en estas industrias, se consumen las siguientes cantidades de refractario:

- acero 10 kg/t
- vidrio 4 kg/t

- cemento 1 kg/t
- incineration de residuos 5,5 kg/t

Aunque los refractarios suponen aproximadamente el 1-2% del coste final del producto terminado, su función no puede ser sustituida, y por ello se pueden considerar de importancia estratégica.

La producción europea se estima en el 14% de la mundial, que asciende a unos 40 millones de toneladas al año. Un 17% de la producción se dedica a la exportación, 21 billones de € de mercado mundial. De los diez mayores fabricantes de materiales refractarios, cinco tienen sus oficinas centrales en la Unión Europea, desde donde desarrollan y abastecen las necesidades mundiales.

Los refractarios son materiales fabricados mediante el uso de recursos naturales como la magnesita, bauxita, grafito, dolomía, cromita o cuarzo, y sintéticos como la alúmina, la espinela o el carburo de silicio, entre otros muchos. Pocas minas de esos recursos naturales se localizan en Europa, lo que obliga a los fabricantes a importar la mayoría de ellos. La bauxita es el segundo mineral industrial de uso refractario más empleado, el primero es la magnesita y, por consiguiente, es uno de los que se encuentra en una situación más crítica.

Aunque la producción mundial de bauxita se estima cercana a los 250 millones de toneladas anuales, el 90% son de baja concentración, y se usan para la producción de aluminio primario. Las bauxitas destinadas a la fabricación de refractarios precisan de requerimientos más exigentes, han de ser más puras y con menor contenido en minerales auxiliares. Bauxitas con estos requerimientos se localizan en tres puntos: China, Guayana e India.

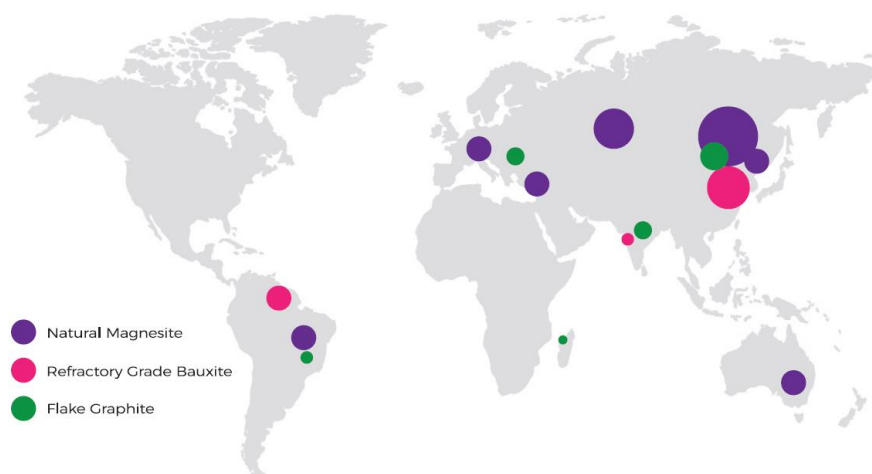


Figura 2.- Capacidades de producción de la bauxita

La producción mundial de esta bauxita con grado refractario se estima en 10 millones de toneladas al año. Se puede decir que la totalidad está centralizada por el mercado asiático, pues 8.6 millones están en minas del país y el resto en las de Guayana, cuyas explotaciones han sido adquiridas por empresas chinas. Por esta razón, los productores europeos de refractario están obligados a importar más de 0.5 millones de toneladas al año de China o de territorios bajo su control. La cifra para España se sitúa en las 50.000 toneladas por año. Bajo esta situación, el suministro de esta materia prima para la industria refractaria europea es particularmente crítico, y por ello la Unión Europea incluyó a la

bauxita en la lista de materias primas críticas publicada en 2009, considerándolo un recurso mineral en riesgo para la estrategia de la UE.

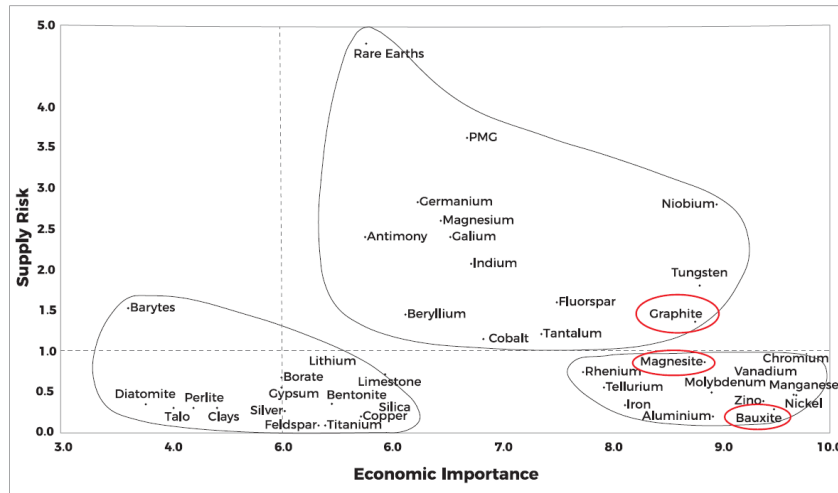


Figura 3: Mapa de materias primas europeas críticas publicado en 2009

Además, en los últimos años, las restrictivas políticas medioambientales impulsadas por el gobierno chino están dirigiendo el mercado hacia la volatilidad de precios e inestabilidad de suministro, complicando aún más esta situación.

El mercado del refractario en Europa supone 3.5 billones de euros al año, y es completamente dependiente de otros mercados. Por ello, la continuidad en esta problemática supone una pérdida de competitividad para las empresas europeas.

De acuerdo con la iniciativa europea de materias primas, en sus tres pilares fundamentales publicada en 2011 resulta necesario buscar nuevas materias primas alternativas que permitan reducir esta dependencia y sitúen a las empresas europea en la cabeza de los mercados.

Bajo este enfoque el proyecto Bauxal II centra sus esfuerzos en el desarrollo de una materia prima alternativa, de origen reciclado, para su uso en la fabricación de materiales refractarios.

Descripción

En Europa, el proceso de reciclado de residuos del aluminio para la obtención de aleaciones de segunda fusión produce más de 1 millón de toneladas de escorias salinas, residuo peligroso (100308). Este residuo peligroso es valorizado por Befesa Aluminio en un complejo proceso de 5 etapas, que permite recuperar tres subproductos que vuelven al mercado: concentrados de aluminio, sales fundentes y óxido de aluminio secundario. Los dos primeros vuelven a los hornos de fundición para producir nuevas aleaciones de segunda fusión y el óxido de aluminio secundario, comercialmente conocido como Paval, se destina a aplicaciones de bajo valor añadido. Este subproducto no siempre es valorizado, y en algunos países aún se sigue llevando a vertedero. Resulta clave evitar que subproductos de origen reciclado no sean valorizados garantizando el cierre del ciclo y potenciando la economía circular.

El óxido de aluminio secundario, Paval, en lo relativo a sus características físicas y químicas puede considerarse como una bauxita secundaria, con un 10% en peso de óxido

de magnesio, mayoritariamente en forma de espinela y algunas impurezas como halógenos y sales fundentes, tal y como refleja la tabla 1.

Bauxita		Paval			
<ul style="list-style-type: none"> · Color rojo, gris, amarilla · ρ ap: 2,00-3,55 g/cm³ · Seca en forma de grandes bloques · Dependiendo del origen 		<ul style="list-style-type: none"> · Color gris · ρ ap: 1,05-1,35 g/cm³ · Humedad: 15-30% · D50=0,2 μm) 			
Al ₂ O ₃	>60%	Al(OH) ₃ .AlOOH () Baverita, diasporo...	Al ₂ O ₃	60.-70	Al(OH) ₃ .AlOOH (38%) α-Al ₂ O ₃ : Corundum (32%)
Fe ₂ O ₃	<6%	non metalúrgica	Fe ₂ O ₃	>2%	Fe metal u óxidos
SiO ₂	1-15%	α-SiO ₂	SiO ₂	4-12%	aluminosilicatos, α-SiO ₂
MgO	0-0,5%		MgO	5-10%	espinela
TiO ₂	3-5%		Na ₂ O+K ₂ O	0,5-5%	Sales de halógenos
CaO	0-0,5%		CaO	2%	anortita
Na ₂ O+K ₂ O	0-0,5%		F	2-20%	Espato flúor, criolita
LOI	10-30%	OH- y orgánicos	LOI	10-12%	OH-

Tabla 1: Comparativa Paval vs Bauxita

Bajo esta premisa, el proyecto Bauxal en sus diferentes fases, se ha centrado en la transformación del Paval en una materia prima alternativa a las bauxitas en la fabricación de materiales refractarios. Para ello, el consocio de este proyecto ha definido una hoja de ruta recogida en la figura 4.

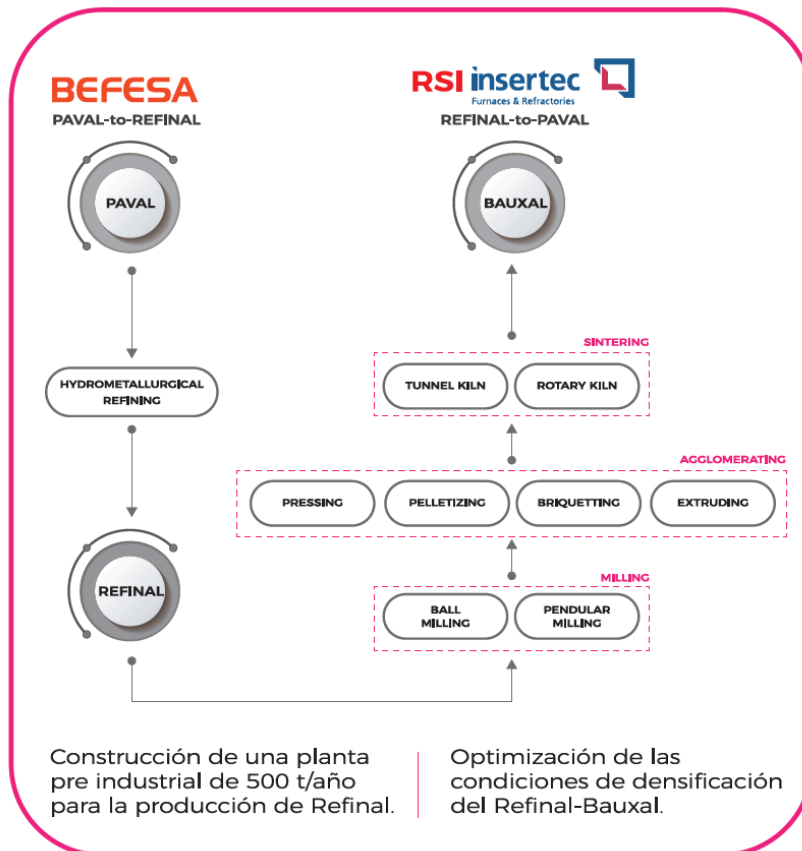


Figura 4: Hoja de ruta Paval-Refinal-Bauxal

Las bauxitas no metalúrgicas son más exigentes en sus requerimientos que para otros usos, limitando, entre otros, el contenido en halógenos y sales fundentes. Por ello, una primera etapa para conseguir la transformación se centra en refinar el material eliminando o reduciendo las impurezas presentes hasta límites permitidos. Como resultado de esta etapa, se obtendrá un material refinado, denominado Refinal, que constituirá una alternativa a las bauxitas minerales de uso no metalúrgico. Este proceso es totalmente novedoso, y pionero en su campo.

Tras este proceso de refinado, se optimizarán las condiciones de densificación del material hasta convertido en un nuevo producto, Bauxal, materia prima alternativa a las bauxitas calcinadas base de los materiales refractarios.

La validación final de este material se hará en los hornos de fusión de residuos de aluminio, cerrando así el ciclo del aluminio.

Resultados

El proyecto Bauxal II ha sido aprobado y subvencionado por el Programa Life 2017 (Life 17/ENV/ES/000160) para la demostración, en escala pre industrial, de la transformación del Paval en una materia prima alternativa a las bauxitas en su uso como refractarios.

Se trata de un proyecto cercano a mercado, que espera obtener unas 500 toneladas al año de Refinal las cuales serán transformadas para fabricar al menos 200 toneladas al año de refractarios con base Bauxal, que serán suficientes para validar su uso en la industria del aluminio.

El proyecto ha dado inicio en Julio de 2018, por lo que los resultados que se muestran a continuación son los preliminares a esta iniciativa y corresponden a la primera fase del proyecto.

Durante el proyecto Bauxal I se construyó una planta de refinado de Paval a escala piloto, con una capacidad máxima de 4 toneladas al año que se muestra en la figura 5.



Figura 5: Planta de refinado de Paval en escala piloto

Esta instalación ha llevado a cabo un lavado hidrometalúrgico del material que ha permitido mejorar su composición, reduciendo los elementos críticos como el flúor, sodio o potasio hasta valores aceptables. En la tabla 2 se muestra una comparativa del Paval frente al compuesto refinado, Refinal.

Paval vs Refinal		
	Paval	Refinal
Al ₂ O ₃	69,0	71,8
SiO ₂ (%)	7,6	6,0
MgO	7,8	7,1
CaO	2,4	2,4
Fe ₂ O ₃	2,6	2,2
Na ₂ O	1,7	0,0
K ₂ O	1,6	0,2
F	0,6	0,3
TiO ₂	1,0	1,1
BaO	0,5	0,5

Tabla 2: Composición del Paval vs Refinal

Como se puede comprobar el tratamiento ha conseguido depurar la composición de partida del Paval, adecuándola para este uso final. A partir de estos valores, se ha estimado de forma teórica la composición del Refinal calcinado y se ha comparado con la composición de diferentes bauxitas calcinadas comerciales, tabla 3.

	Bauxita Guayana	Bauxita china super	Bauxita china estándar	Bauxita based mullita - 78	Refinal Calcinado
Al ₂ O ₃	89,37	88,82	86,42	78,38	78,38
SiO ₂ + MgO (%)	6,85	5,60	8,37	14,64	14,30
CaO	0,02	0,22	0,22	0,26	2,62
Fe ₂ O ₃	1,03	1,68	1,40	2,29	2,40
Na ₂ O	0,02	0,03	0,03	0,04	--
K ₂ O	0,03	0,14	0,20	0,41	0,22
TiO ₂	2,68	3,51	3,36	3,43	1,20
Others	--	--	--	--	0,87

Tabla 3: Comparativa entre Refinal calcinado y bauxitas comerciales.

Los datos mostrados en la tabla reflejan como el Refinal calcinado presenta una composición similar a la mullita-78, una variante sintética de la bauxita, con la salvedad del contenido en óxido de calcio, que es ligeramente superior. El efecto de esta diferencia será evaluado en las etapas posteriores pero, a priori, este producto es competitivo en el mercado de las materias primas en su uso refractario.

A partir de estos resultados, se obtuvo una cantidad suficiente de Refinal, que permitió determinar las condiciones óptimas de densificación. En el caso del Refinal, este podría ser densificado tanto por sinterización como por fusión, pero se escogió la sinterización por dos razones principales, su coste es menor y minimiza el diámetro de la porosidad intragranular de los agregados finales, mejorando la estabilidad final del producto. En la figura 6 se muestra el resultado del estudio de microscopia de calefacción del Refinal molido que permitió determinar las condiciones óptimas de sinterización del material, en este caso 1400-1500°C.

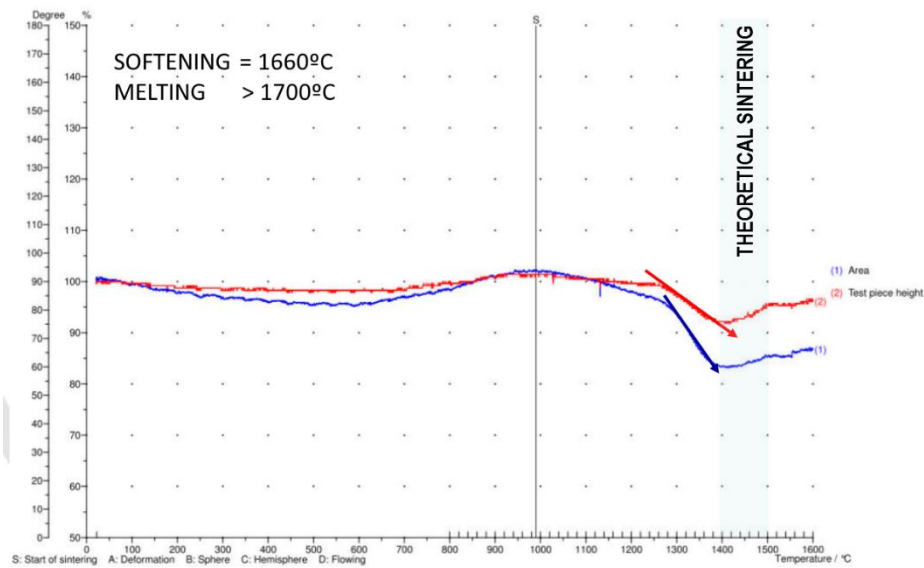


Figura 6: curva de calentamiento del Refinal

El Refinal obtenido es un material ligeramente húmedo, alrededor del 20%, y con una distribución de tamaño comprendida entre 0-5mm. Una correcta sinterización requiere que el material tenga una granulometría fina y homogénea. Por ello el material se sometió a un proceso de secado, hasta humedad reducida y una posterior etapa de molienda a diferentes tamaños de partícula. En la figura 7 se muestra una comparación de diferentes texturas entre el Refinal original y el molido después de 3 horas de sinterización a 1500°C.

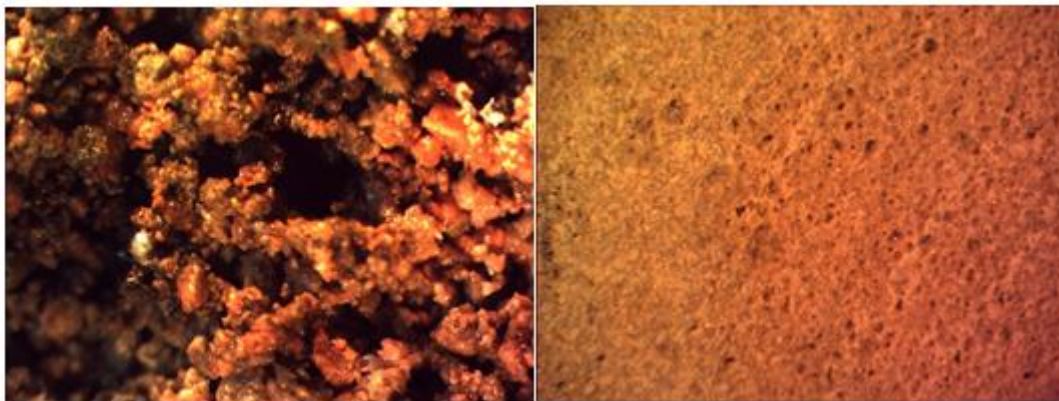


Figura 7: Texturas del material original (izquierda) y molido (derecha) después de tratamiento de sinterización.

En esta etapa, resultó necesario estudiar el efecto de las condiciones de procesado. La figura 8 muestra la influencia del grado de molienda en la porosidad del producto final.

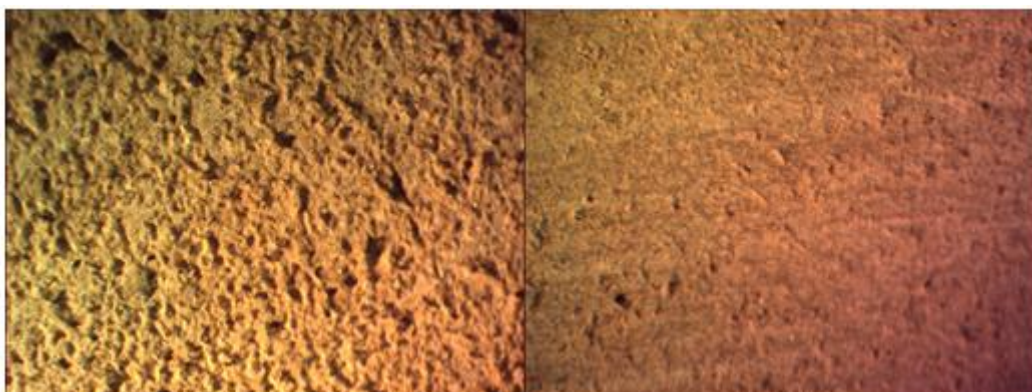


Figura 8: Textura del material más grueso (izquierda) y del material más fino (derecha) después del mismo tratamiento de sinterización.

Un exceso en la temperatura de sinterización resultó en generación de porosidad secundaria como consecuencia de la movilidad de las impurezas aún presentes, figura 9, por ello hubo que optimizar el balance molienda/temperatura para obtener la máxima densidad.

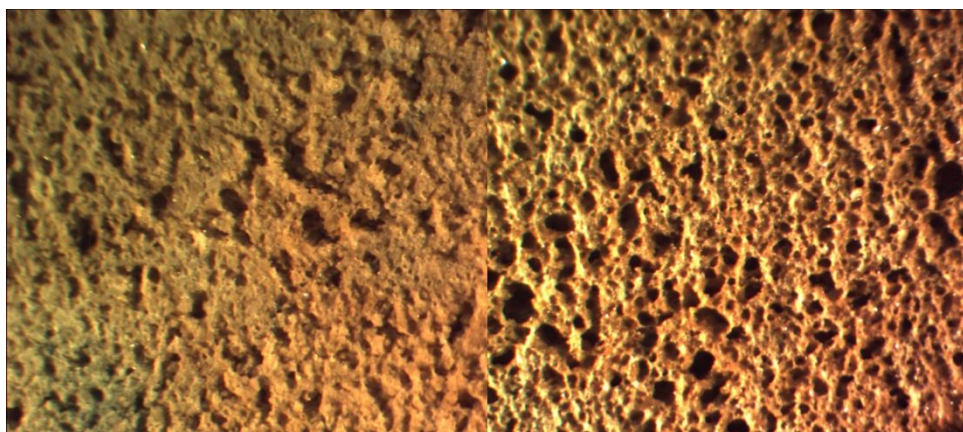


Figura 9: Efecto del exceso en la temperatura de sinterización con generación de porosidad secundaria (derecha), sobre una muestra con el mismo grado de molienda.

Una vez determinadas las condiciones óptimas de tamaño de partícula, y temperatura de sinterización que permitieron alcanzar unas propiedades optimizadas, los nuevos áridos refractarios con base Bauxal fueron obtenidos a escala de laboratorio, obtenidos por machaqueo y con clasificación granulométrica 0-1, 1-3 y 3-5mm.

Para comprobar el desempeño del Bauxal, se seleccionó un hormigón refractario del catálogo de INSERTEC, diseñado y optimizado para trabajar en contacto con aluminio. Toda la bauxita en las escalas granulométricas de 0-1, 1-3 y 3-5mm, de la composición de ese hormigón de referencia, denominado Refcast, fue sustituida por Bauxal. Para ambos materiales se determinaron los parámetros habituales de densidad aparente, porosidad, resistencia a la compresión en frío y resistencia a la flexión en frío. En la tabla 4 se muestra el efecto comparativo de ambos.

Caracterización del hormigón y comparativa con REFCAST		
Comparativa entre hormigón comercial y hormigón Bauxal I		
		Efecto
Densidad aparente	Menor	Podría limitar la resistencia al aluminio fundido
Porosidad	Mayor	
Resistencia a compresión frío	Excelente	Mejora comportamiento termomecánico
Resistencia a flexión frío	Excelente	

Tabla 4: Comparativa de propiedades entre hormigón Bauxal y Refcast.

La especial complejidad en el confinamiento de aluminio, asociada a la mojabilidad de este metal, exige la aplicación de estrictos protocolos de ensayo de corrosión para determinar la capacidad de un refractario como material de contacto. Por esta razón se sometió a un ensayo de corrosión normalizado a ambos productos, Refcast y Bauxal I, que consistió en un ensayo de contacto con la aleación 7075, a 815°C durante 72 horas. El resultado de esta prueba se presenta en la figura 9.



Figura 9: Imágenes de los resultados obtenidos en el ensayo de contacto con la aleación 7075 de Al

La impermeabilización de la matriz del hormigón estándar al aluminio no se ha visto alterada por la inclusión de Bauxal. En las imágenes aumentadas con lupa, se sugiere incluso un comportamiento mejorado, incrementando la efectividad del producto por la presencia del Bauxal, figura 10.

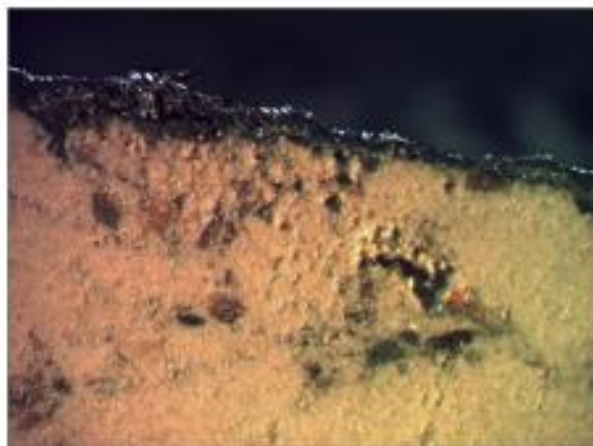
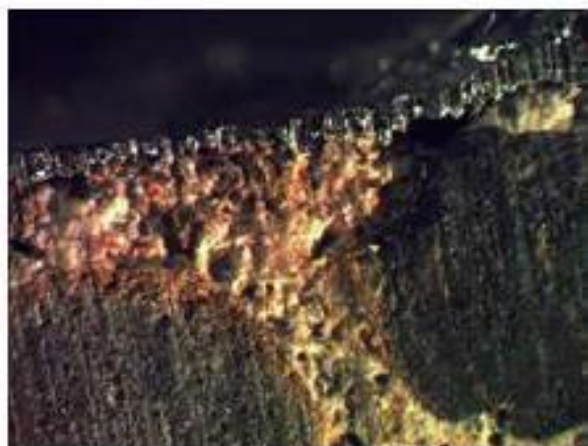


Figura 10: Detalle del ensayo de contacto con la aleación 7075 de Al, izquierda hormigón estándar, derecha hormigón Bauxal.

A nivel microscópico se corrobora la ausencia de reacción. El metal, la banda de la derecha, no penetra en la estructura del producto pese a estar en contacto con granos de Refinal, cuya porosidad interna se observa perfectamente (ver figura 11).

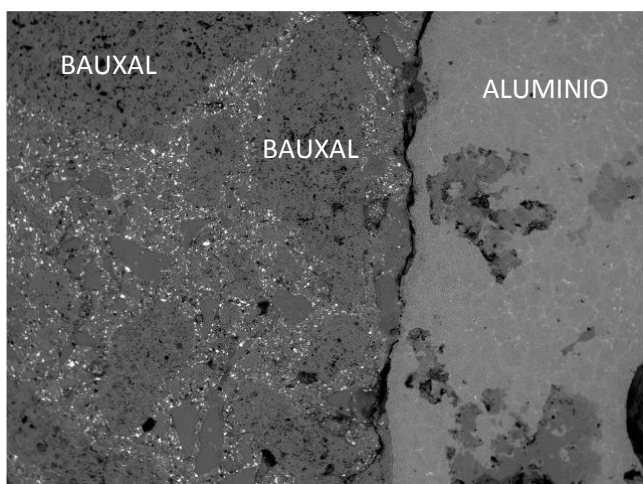


Figura 11: Imagen SEM del ensayo de contacto con la aleación 7075 de Al

Todos los resultados mostrados ponen de manifiesto el excelente comportamiento de esta materia prima alternativa en la fabricación de refractarios de la industria del aluminio.

Impacto esperado

Los resultados obtenidos en las etapas preliminares han de ser validados en escala pre industrial, lo cual se desarrollará en el ámbito del proyecto Bauxal II.

La finalización con éxito permitirá:

- Demostrar la transformación Paval-Refinal-Bauxal y reducir la dependencia de materias primas que tiene la Unión Europea.
- Valorizar 1000 toneladas al año de un residuo peligroso, las escorias salinas.

- Garantizar el mejor uso de recursos naturales, evitando la extracción de 250 toneladas anuales de Bauxita, la cual está cerca de ser considerada materia prima crítica y por ende la reducción de:
 - Gases efecto invernadero: 1,225t de CO2 equivalente
 - Consumo de agua: 75 m3
 - Consumo de energía: 3820 kWh
 - Consumo de combustibles fósiles: 235, 5kg
 - La presencia de polvo en el aire, mejorando su calidad.
- Replicar la iniciativa en toda Europa, garantizando el acceso a materias primas de origen europeo.
- Definir nuevas aplicaciones del material en otros sectores que requieran refractarios.

Conclusión

En Europa se producen 1 millón de toneladas de escorias salinas al año, de las cuales 600.000 son valorizadas por Befesa Aluminio, produciendo 360.000 toneladas de Paval húmedo.

Esta cantidad podría ser transformada mediante el proceso definido en el proyecto Bauxal II, obteniendo 285.000 toneladas anuales de Refinal, una materia prima alternativa a las bauxitas en la fabricación de refractarios, y más destacable, de origen europeo. Teniendo en cuenta, que nuestro continente, importa medio millón de toneladas anuales de este material, el éxito del proyecto podría reducir en un 43% las importaciones que actualmente sufre la Unión Europea y posicionarse estratégicamente en el mercado mundial.

Agradecimientos

Los autores agradecen al programa LIFE 2017 por haber financiado el proyecto Bauxal II bajo el acuerdo LIFE17ENV/ES/00160.