

OBTENCIÓN DE CEMENTO ECO-EFICIENTE A BASE DE CENIZA PROCEDENTE DE CALDERA DE LECHO FLUIDIZADO

¹Jiménez, I.; ²Perez, G.; ²Velasco, D.; ³Ruiz, M. B.; ²Guerrero, A.

^{1y2}Instituto Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja”. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. c/ Serrano Galvache, 4. 28033 Madrid

³Instituto Nacional del Carbón. Consejo Superior de Investigaciones Científicas
c/ Francisco Pintado Fe, 26. 33011 Oviedo

e-mail: ¹i.jimenez@ietcc.csic.es

RESUMEN

El objetivo principal de este trabajo ha sido la valorización de una ceniza procedente de un combustor de lecho fluidizado de biomasa forestal (CCBF) para su posible empleo como adición puzolánica con el fin de obtener un material base cemento más ecoeficiente. Esta ceniza es un residuo procedente de un combustor que es alimentado fundamentalmente por restos de corteza de eucalipto para la fabricación de pasta de papel, originando toneladas de dichas cenizas. La ceniza CCBF tiene importantes contenidos en SiO_2 , CaO , Al_2O_3 y K_2O , como componentes mayoritarios. Estos óxidos la hacen atractiva para el campo de los materiales de construcción.

Para su valorización se somete a la ceniza a un tratamiento hidrotermal (TH) durante un periodo de 4h a dos temperaturas (150 y 200°C) en contacto con dos medios, agua desmineralizada y una disolución de NaOH 1M, en ambos casos se ha empleado una relación líquido/sólido de 10. Los cambios que se producen en la fase sólida resultante del TH se analizan mediante diferentes técnicas de caracterización

Después del TH, se identifica, como fase predominante, la fase tipo tobermorita, precursora del gel C-S-H. La obtención de dicha fase, se optimiza durante el TH a 200°C, temperatura en la que desaparecen prácticamente la fase cuarzo y disminuye la de calcita, lo que favorece la formación de las fases tobermorita por incorporación de iones calcio y silicio, a su estructura. Previa a la incorporación de la ceniza a la matriz de cemento es necesario determinar su actividad puzolánica. Por ello, se ha estudiado la actividad puzolánica de la ceniza CCBF y de la ceniza CCBF activada hidrotermalmente (200°C/4h). Para determinar esta actividad se ha empleado en ambos casos el método de la disolución saturada de cal, desarrollado en el Instituto Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja”. En ambas cenizas, CCBF y CCBF-200°C/4h, se alcanzan valores de cal fijada a los 28 días, de 52,1 y 98,2% respectivamente. Debido a la alta actividad puzolánica que presentan, se procedió a una sustitución parcial de cemento Portland por ambas cenizas, en porcentajes del 0, 10 y 20% del cemento por ceniza, según la EN 196-3. Para evaluar el efecto de las mismas, se fabricaron probetas de 1x1x6cm, las cuales se sometieron a pruebas de resistencia mecánica a compresión a diferentes edades de hidratación (2, 7 y 28 días). Se pudo observar como con la adición de ambos tipos de ceniza mejoraba hasta un 30% la resistencia mecánica a los 28 días en relación a la referencia (0%), obteniendo mayores resistencias en ambos casos (CCBF y CCBF-200°C-4h) con el 10% de sustitución.

Keywords: cemento eco-eficiente, residuo, tratamiento hidrotermal, tobermorita, actividad puzolánica

1.- Introducción.

En la lucha contra el cambio climático se han estado desarrollando soluciones más eco-eficientes mediante la reutilización y valorización de sub-productos industriales, con el fin de transformar a España y a la Unión Europea en una “sociedad de reciclado” [1]. Entre las posibilidades de reutilización que se le dan a los sub-productos industriales es su incorporación al sector de los materiales de construcción [2, 3], como sustitutos parcial o total del cemento. De esta manera se consigue una importante reducción de las emisiones de CO₂ [4] que constituyen el principal problema medio ambiental de la industria del cemento, entre otras.

En este trabajo se ha estudiado como sub-producto industrial una ceniza que procede de la combustión de biomasa forestal (CCBF). Se trata de la fracción inorgánica procedente de un combustor de lecho fluidizado alimentado fundamentalmente de corteza de eucalipto para la producción de pasta de papel. Este residuo tiene contenidos en SiO₂, Al₂O₃, CaO y otros óxidos, que hacen posible su reutilización en el campo de los materiales de construcción [5, 6, 7].

El grupo de investigación tiene amplia experiencia en el empleo del tratamiento hidrotermal (TH) como un proceso respetuoso con el medio ambiente en la obtención de cementos eco-eficientes. Mediante dicho tratamiento se pueden obtener fases tipo tobermorita, zeolitas, gel C-S-H, entre otros, de amplia aplicación en el sector del cemento y la construcción.

En trabajos previos del grupo de investigación [8] se han realizado estudios para valorizar la ceniza CCBF mediante este proceso eco-eficiente y se han obtenido fases hidratadas tipo tobermorita (Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂·4H₂O) y epistilbita (Ca_{3.06}((Al_{6.18}Si_{17.82})O₄₈)(H₂O)₁₆). El objetivo de este trabajo, es presentar la obtención de nuevos tipos de “cementos eco-eficientes” o “amigables” con el medio ambiente, en los que se ha empleado la ceniza CCBF como sustituto parcial del cemento.

2.- Materiales y procedimiento experimental.

En este trabajo se emplea como materia prima las cenizas de un combustor de caldera de lecho fluidizado (CCBF) y un cemento Portland CEMI42.5R. La composición química se ha determinado de acuerdo con la Norma Española UNE-EN 196-2 (Tabla 1).

%peso	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl ⁻	PF
CCBF	19.8	41.1	8.24	2.91	2.93	1.58	1.22	5.06	1.79	11.8
CEMI	59.63	20.0	6.03	2.57	1.55	4.59	0.56	1.49	-	3.26

Tabla 1: Composición química de los materiales de partida en % peso.
(PF: Pérdida en Fuego UNE 8015)

Esta ceniza es de naturaleza calcárea, debido a su alto contenido en CaO (>10%), con un contenido en SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃<70%. La relación molar Ca/Si es de 0,49 consistente con la composición de la tobermorita.

La ceniza CCBF se somete a un tratamiento hidrotermal (TH) que consiste en ponerla en contacto con agua desmineralizada durante 4h a dos temperaturas (150 y

200°C). Idéntico procedimiento se repite sustituyendo el agua por una solución activante NaOH 1M. Estos procedimientos se han realizado con un equipo Parr modelo 4522 y un controlador de temperatura PID modelo 4842. Los cambios que se producen en la fase sólida de la ceniza CCBF después de los diferentes TH se han evaluado mediante diferentes técnicas de caracterización. Difracción de rayos X (DRX) con el equipo Philips PW 1730 con monocromador de grafito y radiación K α 1. Las medidas de área superficial por el método BET de multipunto, con un equipo ASAP 2010, (Micromeritics Instrument Corp. Norcross, GA), usando gas n 2 -77K como absorbato.

Para determinar la actividad puzolánica de los materiales se ha empleado el método químico acelerado Disolución Saturada de Cal (DSC) optimizado en el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC) [9-11]. Este método consiste en determinar la cal fijada a diferentes tiempos de reacción. Para comprobar el efecto de dichas cenizas en una matriz de cemento, se han fabricado probetas de pasta de cemento Portland con una sustitución parcial de ceniza. Las pruebas de resistencias mecánicas a compresión en las probetas se determinaron según las especificaciones de la norma UNE-EN-196-1. Para ello se ha empleado una prensa hidráulica AUTOTEST 200/10-SW de IBERTEST. Ésta se equipó con un adaptador para rotura de probetas de 1x1x6cm. Por otro lado, los valores de resistencia mecánica a flexotracción se llevaron a cabo por un equipo NETZSCH modelo 6.111.2, el cual utiliza 220V y 50Hz. Para estimar el posible riesgo de expansión debido a la hidratación del óxido de calcio de la ceniza CCBF, se ha realizado el estudio de la estabilidad de volumen (Norma UNE-EN 196-3).

3.- Resultados y discusión.

3.1.- Valorización de ceniza CCBF mediante TH.

En trabajos previos llevados a cabo por el grupo de investigación sobre esta ceniza CCBF [8], se ha observado que el TH favorece la formación de la fase tobermorita, precursora del gel C-S-H. Mediante estudios de difracción de rayos X (Fig. 1), se puede observar que la ceniza de partida CCBF, tiene como principales fases cristalinas: Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); sílice (SiO_2); calcita (CaCO_3) y silvita (KCl).

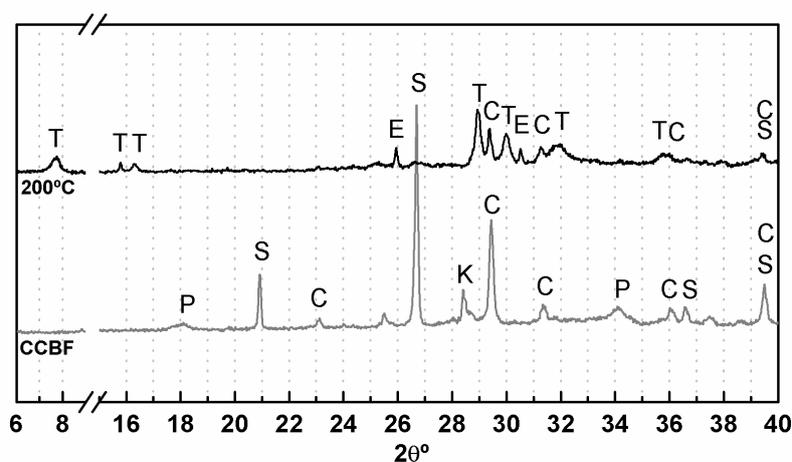


Figura 1: Difractograma de rayos X de la ceniza CCBF y de la ceniza después del TH (CCBF-200°C/4h): (P- $\text{Ca}(\text{OH})_2$; S- SiO_2 ; C- CaCO_3 ; K-KCl; T- $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; E- $\text{Ca}_{3.06}(\text{Al}_{6.18}\text{Si}_{17.82}\text{O}_{48})(\text{H}_2\text{O})_{16}$)

Después del TH en medio NaOH 1M desaparecen las fases portlandita y silvita presentes en la ceniza de partida. La desaparición de esta última es conveniente ya que la presencia de iones cloruro pueden generar problemas de expansión en una matriz de cemento. También se observa la disminución de las fases CaCO_3 y SiO_2 , lo que permite la incorporación de iones de calcio y silicio para la formación de las fases de silicatos cálcicos hidratados y silicoaluminatos cálcicos hidratados, tipo tobermorita ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y epistilbita ($\text{Ca}_{3.06}(\text{Al}_{6.18}\text{Si}_{17.82})\text{O}_{48}(\text{H}_2\text{O})_{16}$).

Así mismo, el TH produce un refinamiento de la microestructura, pasando de un valor de área superficial BET- N_2 de $5\text{m}^2/\text{g}$ en la ceniza de partida CCBF a un valor de $37\text{m}^2/\text{g}$ en medio NaOH-200 $^\circ\text{C}/4\text{h}$. Estos valores están íntimamente relacionados con un aumento del volumen de microporo, pasando de un volumen de $8.5 \times 10^{-4}\text{cm}^3/\text{g}$ en la ceniza CCBF a valores 10 veces superiores, alcanzando en el caso del tratamiento en NaOH a 200 $^\circ\text{C}/4\text{h}$ de $4.6 \times 10^{-3}\text{cm}^3/\text{g}$. Este aumento está relacionado con la formación de fase tipo tobermorita.

3.2.- Actividad puzolánica.

Según el método DSC se obtiene la cal fijada por la ceniza de partida (CCBF) y de la ceniza CCBF activada hidrotermalmente en medio NaOH 1M (CCBF-200 $^\circ\text{C}/4\text{h}$), a 1, 7, 28 y 90 días de reacción (Fig. 2). Los valores de cal fijada por estas muestras se comparan con los correspondientes a puzolanas normalizadas como las cenizas volantes (CV), el metacaolín (MK) y el humo de sílice (HS).

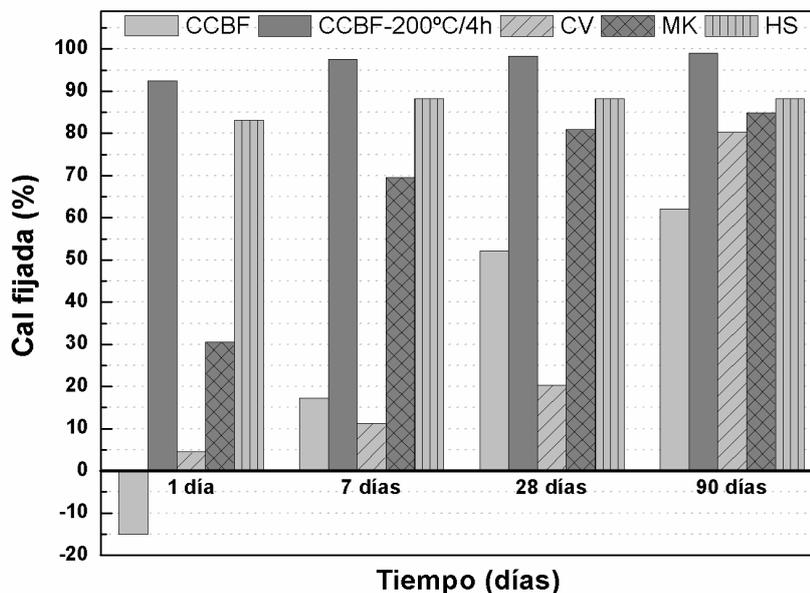


Figura 2. % Cal fijada de la ceniza CCBF y la ceniza CCBF-200 $^\circ\text{C}/4\text{h}$ en medio NaOH 1M a diferentes tiempos de reacción.

Como se puede observar en la Figura 2, la CCBF a un día de reacción presenta valores negativos de cal fijada, probablemente debido a la presencia de calcita. Al cabo de 7 y 28 días de reacción esta CCBF presenta una actividad puzolánica superior a la ceniza volante normalizada (CV), alcanzando valores de cal fijada del orden del 17 y 52% respectivamente. A los 90 días de reacción, se observa que el contenido de cal fijada es inferior al fijado por la CV normalizada, sin embargo sigue alcanzando valores de cal de un 62%. Lo que indica que el periodo de activación de esta ceniza se alcanza mayoritariamente a los 28d y después permanece muy

constante; comportamiento similar a las otras puzolanas como son el metacaolín (MK) y el humo de sílice (HS).

En el caso de la ceniza activada CCBF-200°C/4h (Fig. 2), desde tiempos cortos (1d y 7d) se obtiene valores de más del 90% de cal fijada. Comportamiento que se mantiene con el tiempo de reacción, donde se puede ver que después de 28d y 90d, esta ceniza presenta valores mayores de cal fijada muy superior a los presentados por las puzolanas naturales de referencia (CV, MK y HS). Con estos datos se puede confirmar que la ceniza con mayor actividad puzolánica es la ceniza tratada hidrotermalmente en medio NaOH 1M durante 4h y 200°C. Su alta actividad puzolánica es debido al refinamiento de su micro-estructura producido por el tratamiento hidrotermal (TH).

3.3.- Preparación de probetas.

Para evaluar el efecto de estas “nuevas puzolanas” y poder diseñar y fabricar un nuevo cemento eco-eficiente, se ha sustituido parcialmente un cemento Portland 42.5R por la ceniza CCBF y CCBF-200°C/4h. Los porcentajes de sustitución empleados han sido de 0, 10 y 20%. En la Tabla 2 se recoge la nomenclatura empleada para las diferentes mezclas.

Nombre	CEMI 42,5R (%)	CCBF (%)	CCBF 200°C/4h (%)
CCBF-0	100	0	0
CCBF-10	90	10	0
CCBF-20	80	20	0
CCBF-TH10	90	0	10
CCBF-TH20	80	0	20

Tabla 2: Nomenclatura empleada para diferentes porcentajes de sustitución.

Se han fabricado probetas prismáticas de dimensiones 1x1x6cm y se han amasado de acuerdo a la norma UNE 196-3. En todos los casos se ha intentado mantener constante la relación agua/sólido de 0.4. Las probetas donde se emplea la ceniza CCBF, matrices CCBF-10 y CCBF-20 se ha observado una buena trabajabilidad. Al proceder al amasado de las probetas con ceniza activada mediante TH se han observado problemas en la trabajabilidad (amasado y compactación) de ambas mezclas: CCBF-TH10 y CCBF-TH20, llegando prácticamente a evitar la compactación de la matriz CCBF-TH20. En el primer caso, se obtiene una pasta más o menos fluido, pero en el segundo se obtiene una pasta prácticamente seca. Por este motivo en este caso, CCBF-TH20, no se pudo emplear la mesa de sacudidas para la compactación sino que se tuvo que hacer de forma manual, lo que ha producido la aparición de poros de aire apreciables a simple vista.

Este fenómeno está actualmente en estudio mediante diferentes técnicas y métodos. Tal y como se ha mencionado en el apartado 3.1, el TH produce un refinamiento de la microestructura, llegando la ceniza CCBF-200/4h a valores del área superficial BET-N₂ de 37m²/g y a un volumen de microporo de 0.0046 cm³/g. Por este motivo, se ha realizado la determinación del área superficial BET-N₂ en todas las mezclas de estudio que se recogen en la Figura 3.

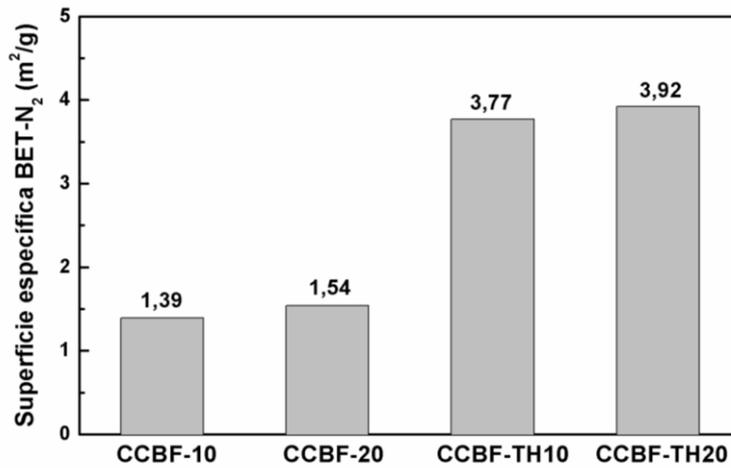


Figura 3. Área BET-N₂ de las mezclas de cemento y ceniza CCBF.

El valor de área BET-N₂ de la mezcla CCBF-TH20 es muy superior a las mezclas con ceniza sin activar, lo que podría explicar que una sustitución del 20% da lugar a un material que tiende a adsorber más agua en su superficie, por lo que la demanda de agua de esta mezcla es superior a la establecida de partida, es decir, superior a 0.4. Es de resaltar que el valor de área superficial BET-N₂ de la mezcla CCBF-TH10 es muy similar al de la mezcla CCBF-TH20, sin embargo dicha mezcla no tiene tantos problemas de trabajabilidad. Esto indica que son necesarios más estudios para explicar los problemas encontrados en la fabricación de las probetas.

3.4.- Resistencias mecánicas.

En las Figuras 4 y 5 se presentan los valores de resistencia a compresión y flexotracción para todas las matrices a diferentes tiempos de curado. En la Figura 4, se presentan los valores de resistencias a compresión; en todos las matrices los valores a 2d y 28d de curado cumplen con la norma para cemento Portland 42,5R (UNE-EN 197-1 2000), 2 días ≥20MPa y a 28 días entre 42.5-62.5MPa, a excepción de la matriz CCBF-TH20 a 28d.

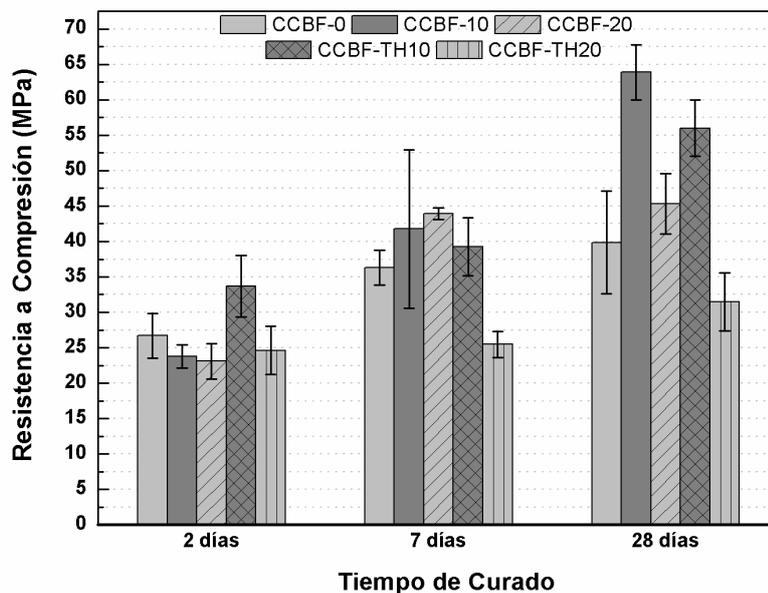


Figura 4. Resistencias a compresión a diferentes tiempos de curados.

Es importante señalar que el mayor aumento se puede apreciar en las matrices CCBF-10 y CCBF-TH10 a los 28 días, alcanzando los 63.9 MPa y 56 MPa respectivamente, con un aumento del 60% y 40% respecto a la CCBF-0.

En cuanto a los valores de resistencia a flexotracción (R_f) de cada una de las matrices (Fig. 5) se puede observar una gran variabilidad de los mismos. Cabe destacar que a 2d de curado todas las matrices tienen valores de R_f superiores al de referencia CCBF-0, a excepción de CCBF-TH20. A los 7d, se observa una inversión de los valores, todas las matrices presentan valores superiores que el material de partida. A los 28 días de hidratación todas las matrices tienen menores valores de R_f que la matriz de partida CCBF-0, existiendo un grado de dispersión alto.

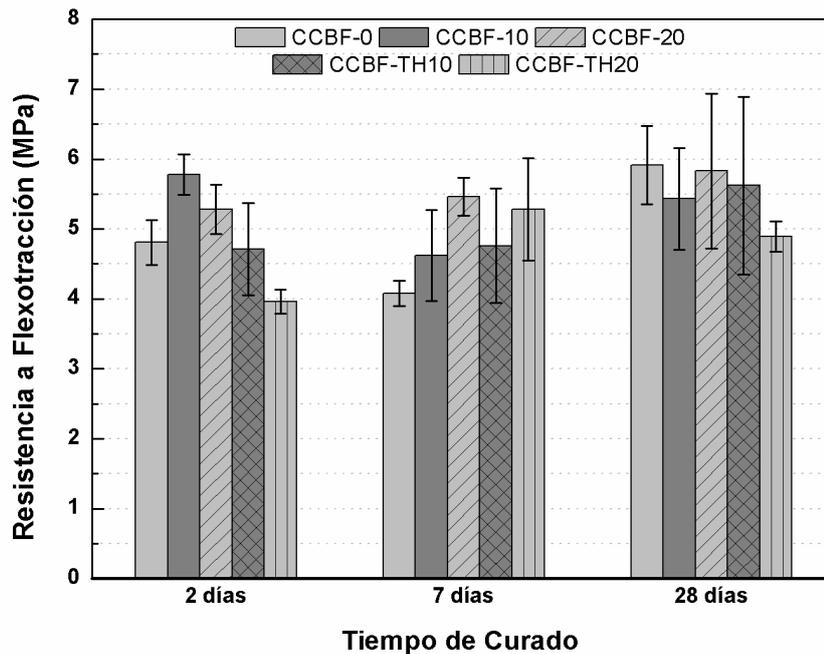


Figura 5. Resistencias a flexotracción a diferentes tiempos de curados.

3.5.- Requisitos físicos.

Una vez comprobado que el cemento eco-eficiente tiene altas resistencia mecánicas, se plantea la necesidad de comprobar los requisitos físicos definidos en la Norma UNE 197-1, que deben cumplir los expuestos en la misma. Estos requisitos son necesarios para conocer las diferentes propiedades y prestaciones del cemento eco-eficiente.

El primer requisito que se ha comprobado es el de estabilidad de volumen debido al alto contenido en óxido de calcio, CaO, más del 10% que tiene la ceniza de partida CCBF con el fin de estimar el posible riesgo de expansión debido a la hidratación de dicho óxido presente en el material de partida. Se ha realizado el estudio de estabilidad de volumen según la Norma UNE-EN 196-3. El ensayo se ha llevado a cabo en la matriz que mejor comportamiento mecánico desarrolla a los 28d de curado, es decir la matriz CCBF-10; como referencia también se ha realizado en la matriz CCBF-0. En ambos casos se ha respetado la relación agua/sólido de 0.4 empleada en la fabricación de las probetas. Los resultados que se han obtenido muestran que el cemento de partida (CCBF-0) no presenta ninguna expansión; y para la matriz con el 10% de ceniza (CCBF-10), se obtuvo un valor de expansión de 0.5mm, cumpliendo lo especificado en dicha norma (<10mm), para un cemento de

consistencia normal. Por lo tanto, con la sustitución parcial de cemento Portland por un 10% de residuo tipo CCBF se obtiene un cemento eco-eficiente con propiedades mecánicas mejoradas y sin problemas de estabilidad de volumen.

Actualmente se están llevando a cabo ensayos de determinación de la consistencia normal, tiempo de fraguado y estabilidad de volumen con la consistencia normal según la Norma UNE-EN 196-3. También se considera conveniente realizar una ampliación del estudio sobre aspectos de durabilidad en diferentes medios agresivos como pueden ser resistencia a ciclos hielo-deshielo y resistencia química entre otros, que son línea futura de investigación en el grupo de investigación.

4.- Conclusiones.

- El tratamiento hidrotermal en medio alcalino de las cenizas CCBF permite la formación de la fase hidratada de silicato de calcio tipo tobermorita. La presencia de esta fase nos permite valorizar la ceniza como sustitución parcial del cemento Portland para la obtención de un cemento eco-eficiente.
- Tanto la ceniza CCBF como la CCBF-TH presentan alta actividad puzolánica, superando esta última los valores de las puzolanas normalizadas CV, MK y HS.
- Con la sustitución parcial de ceniza CCBF en matriz de Cemento Portland, matrices: CCBF-10, CCBF-20 y CCBF-TH10, se obtienen cementos eco-eficientes con prestaciones mecánicas semejantes y/o superiores a una matriz 100% de cemento Portland 42,5R (CCBF-0).
- Además la matriz de cemento eco-eficiente, CCBF-10, es capaz de alcanzar valores de resistencia a compresión a los 28 días de 63MPa similar a una matriz 100% de cemento Portland 52,5N (UNE-EN 197-1 2000, 2 días ≥ 20 MPa y a 28 días $\geq 52,5$ MPa), de aplicación en pre-fabricados de altas resistencias mecánicas, hormigones armados y pre-tensados de alta resistencia, no presentando ningún problema de estabilidad de volumen.
- Para la posible aplicación de este nuevo cemento en el campo de la construcción son necesarios estudios adicionales. Entre estos están los estudios de consistencia normal, tiempo de fraguado, durabilidad, entre otros.

Agradecimientos:

Los autores agradecen a José Antonio Sánchez García y Maria Teresa Vázquez Segovia, por su colaboración en la investigación. Al Programa JAEPRE-2011 financiado por la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por la financiación de Ivelisse Jiménez como investigador en formación. Y a la financiación a través del proyecto PC10-39 dentro del plan PCTI de Asturias y a la empresa CEASA (grupo ENCE-Navia) por su participación y apoyo económico en dicho proyecto.

REFERENCIAS.

- [1] Ley 22/2011 de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. BOE del 29 de julio de 2011, Num. 181, Sec. 1, 85650-85705, 2011.
- [2] Isaia, GC. (2000), High-performance concrete for sustainable constructions. *Waste Management Series*. 1, 344-354.
- [3] Berndt, M.L. (2009). Properties of sustainable concrete containing fly ash, slag and recycled concrete aggregate. *Construction and Building Materials*. **23(7)**, 2606-2613.

- [4] Ley 1/2005 de 9 de marzo, por la que regula el régimen del comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero. BOE del 10 de marzo de 2005, Num. 59, 8405-8420, 2005.
- [5] Guerrero, A., Fernández, E., Macías, A. y Goñi, S. (2000). Hydrothermal treatment of fly ash from municipal solid waste incineration. *Waste Materials in Construction Science Engineering of Recycling for Environmental Protection*. **1**, 178-185.
- [6] Goñi, S., Guerrero, A., Luxán, M.P. y Macías, A. (2003). Activation of the fly ash pozzolanic reaction by hydrothermal conditions. *Cement and Concrete Research*. **33(9)**, 1399-1405.
- [7] Canpolat, F., Yilmaz, K., Köse, M.M., Sümer, M. y Yurdusev, M.A. (2004). Use of zeolite, coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production. *Cement and Concrete Research*. **34(5)**, 731-735.
- [8] Jiménez, I., Pérez, G., Pérez, R., Ruiz, B., Suárez-Ruiz, I., Fuente, E. y Guerrero, A. (2012). Valorización de cenizas procedentes de caldera de lecho fluidizado como materia prima para la obtención de fases precursoras de otros materiales. En *XII Congreso Nacional de Materiales*, ISBN: 978-84-695-3316-1, 204-205, Alicante, España.
- [9] M.I. Sanchez de Rojas, "Estudio de la relación estructura-actividad puzolánica de materiales síliceos españoles (origen: natural y artificial) y utilización en los conglomerantes hidráulicos, Tesis Doctoral, Universidad Autonoma de Madrid, pp. 207 (1986).
- [10] M.I. Sanchez de Rojas and M. Frías, "The puzzolanic activity of different materials, its influence on the hydration heat in mortars", *Cement and Concrete Research*, vo. 26(2), pp. 203-213 (1996).
- [11] M.I. Sanchez de Rojas, M. Frías and J. Rivera, "Studies about the heat of hydration developed in mortars with natural and by-product materials", *Materiales de Construcción*, vol. 50(260), pp. 39-48 (200).