

Cenizas de carbón sedimentadas: su efecto puzolánico en clinker portland

Sedimental Coal Ashes: its pozzolanic effects in Portland cement clinker

Trezza, M.A.¹; Crozes, A.E.¹; Scian, A.N.²

¹ Facultad de Ingeniería, UNCPBA. av. del Valle 5737 (7400) Olavarría, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

e-mail: mtrezza@fio.unicen.edu.ar ; acrozes@fio.unicen.edu.ar

² Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CCT-CONICET La Plata, UNLP.

Cno. Centenario y 506 (1897), Gonnet, Argentina.

e-mail: sciana@cetmic.unlp.edu.ar

RESUMO

Las centrales termoeléctricas generan una gran cantidad de residuos sólidos como producto de la combustión del carbón, conocidos como cenizas. Existen dos tipos de cenizas: volantes – de tamaño muy fino –, que son arrastradas por la corriente de humos de los sistemas de eliminación de partículas y, – las sedimentadas – más gruesas, que se funden y se aglomeran acumulándose en el fondo del horno o en los tubos de las calderas.

Intentando resolver factores técnico-económicos y ecológicos al mismo tiempo, en este trabajo presentamos los resultados obtenidos de la incorporación de un 20% en peso de cenizas sedimentadas (Cs) como adición activa al cemento Portland. Se estudia la potencial puzolanidad de la adición y se muestran resultados de seguimiento de la hidratación a temprana edad, variación de color y resistencia mecánica del material compuesto obtenido por molienda conjunta del clinker portland y el material residual.

Palabras claves: puzolanas, materiales residuales, cemento Pórtland.

ABSTRACT

The power plants generate a large amount of solid waste, known as ash, as a product of combustion of coal. There are two types of ash: fly - very fine in size- which are carried by the flow of smoke removal systems, and sedimentary particles -coarse particles - which are melted and agglomerated accumulated in the bottom of the furnace or in the boiler tubes.

Trying to resolve technical-economic and ecologic factors at the same time, this work presents the results of adding a 20% weight of sediment ash (Cs) as an active addition to the Portland cement. The potential pozzolanity of the addition is studied and it is shown proceeding of the hydration at early age, color variation and mechanical strength of the composite material obtained by grinding together Portland clinker with the residual material.

Keywords: pozzolans, waste materials, Portland cement

1. INTRODUCCIÓN

Se consideran puzolanas aquellos materiales que, carentes de propiedades cementicias y de actividad hidráulica por sí solos, contienen constituyentes que se combinan con los del clinker del cemento Pórtland a temperaturas normales y en presencia de agua, dando lugar a compuestos insolubles y estables que se comportan como aglomerantes hidráulicos [1].

Las puzolanas naturales han sido usadas desde edades antiquísimas para la producción de materiales durables. Cenizas volantes y humos de sílice son comúnmente los elegidos para la obtención de hormigones resistentes y durables.

Recientemente, otros materiales como el metacaolín, obtenido por calentamiento controlado de la caolinita o arcillas caoliníticas, han probado ser excelentes puzolanas y están siendo muy estudiados [2-7].

Sin embargo, subproductos industriales no son aún tan frecuentemente utilizados en la generación de hormigones de altas prestaciones.

El aprovechamiento de cualquier subproducto industrial tiene en la actualidad gran impacto. La industria cementera juega en este aspecto un rol decisivo ya que contribuye a la reducción de los desechos, en distintas etapas de la producción y concretamente en lo que respecta a la incorporación de materiales puzolánicos, con la ventaja adicional de mejorar la calidad del producto final y a menor costo.

Las centrales termoeléctricas generan una gran cantidad de residuos sólidos como producto de la combustión del carbón, conocidos como cenizas. Existen dos tipos de cenizas: volantes - de tamaño muy fino-, que son arrastradas por la corriente de humos de los sistemas de eliminación de partículas y, -las sedimentadas - más gruesas, que se funden y se aglomeran acumulándose en el fondo del horno o en los tubos de las calderas [8, 9].

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos al estudiar la composición química y mineralógica de cenizas sedimentadas de hornos de carbón como potencial adición puzolánica al cemento Pórtland. Estas cenizas que se funden y se aglomeran y que proceden del fondo del horno o de la limpieza de los tubos de las calderas fueron molidas conjuntamente con el clinker Pórtland para la obtención de un material compuesto.

La incorporación de materiales residuales pretende además de la reducción de costos, ventajas tecnológicas dadas por las características del subproducto incorporado. Una posibilidad ya mencionada es la facilidad de molienda a la que sumaremos ahora la potencial puzolanidad. Dadas las características de las cenizas como composición química y el tratamiento térmico al que fueron sometidos durante el proceso industrial, permite suponer la presencia de compuestos activos que contribuirán a la calidad del producto final.

Los ensayos de consumo de cal detectan la capacidad potencial del material de reaccionar con el Hidróxido de calcio (CH) formado durante la hidratación de los silicatos del clinker pórtland (C_3S , C_2S) y generar más silicato hidratado (CSH), fase hidráulica deseada. Las reacciones mencionadas son del tipo:



A este material se lo estudió en cuanto a su reactividad con la cal, en su hidratación temprana por calorimetría diferencial, y posteriormente se evaluó su resistencia a compresión, entre otros.

Los resultados aquí presentados permiten afirmar que la incorporación de cenizas sedimentadas de alto horno en los porcentajes de estudio genera un material compuesto de buena calidad, con una significativa reducción de costo y dando disposición final al residuo industrial.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Preparación de las muestras y técnicas de ensayo

El clinker utilizado en este ensayo fue provisto por una cementera local. El mismo se molió en un molino Pulverisette2 con cámara de ágata hasta que el residuo sobre tamiz 200(74µm) sea menor a 15% (IRAM 1651) (cemento de referencia, CR). En iguales condiciones, se realizó la molienda conjunta de la mezcla clinker con 20% P/P de Cs, obteniendo así la muestra de ensayo que denominaremos: CCs.

El análisis químico del clinker fue realizado por fluorescencia de rayos X y la composición potencial se determinó utilizando las fórmulas de Bogue. La caracterización de los materiales y el seguimiento de la hidratación se realizaron utilizando un difractómetro de rayos X Philips modelo 3710 con monocromador de grafito (Cu $K\alpha$). El generador usado es de 40kV y 20mA. El slip de divergencia usado es de 1° y el de

recepción de 0,2. Los difractogramas se registraron entre $2\theta = 10$ a 60° , con la técnica por pasos, tiempo del paso 1s.

La evaluación de la puzolanidad se realizó mediante un ensayo acelerado de consumo de cal muy difundido [10, 11], que consiste en poner en contacto el material potencialmente puzolánico (Cs) y finamente molido (pasa tamiz 325) con una solución saturada de cal (14mmol/l) a 40°C . Transcurrido el tiempo de ensayo se titula la cal consumida por la puzolana. Los resultados se expresan en mmol/l de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, siendo estos la diferencia entre la concentración de saturación y la existente en la muestra de ensayo.

En todos los ensayos se trabajó con pastas, que fueron hidratadas con $w/mc = 0,4$ (mc: material cementante). Para el seguimiento de la hidratación temprana se utilizó un calorímetro diferencial de diseño propio. El sistema trabaja a temperatura constante de 20°C . El método consiste en detectar los cambios de energía térmica (ΔH) que sufre una muestra que se está hidratando, con respecto a una referencia que permanece inerte, midiendo de manera continua la diferencia de temperatura que existe entre ambos materiales a lo largo de las 48 horas que dura el ensayo

La resistencia mecánica se midió sobre probetas cilíndricas de 1,5cm de diámetro y 1,7cm de altura y $w/cm = 0,4$ y se ensayaron utilizando una prensa INSTRON 4485 con 20 tn de carga máxima y sensibilidad de 0,1g.

Para el ensayo de colorimetría se prepararon pastas con CS y CCs con $w/cm = 0,4$. Se moldearon placas de 5 cm de diámetro y se dejaron fraguar (autocurado) por 7 días. A esa edad se desmoldaron y se midieron los parámetros colorimétricos. Para la medición se utilizó un colorímetro Hunter Lab, miniscan XE Plus45/0.

3. RESULTADOS Y DISCUSSION

3.1. Materia Prima

3.1.1. Análisis químicos y caracterización por Difracción de Rayos X (DRX)

En este estudio se partió de un clinker portland normal provisto por una cementera local, cuya composición química (expresada como óxidos) y mineralógica potencial se muestran en la Tabla 1. Por otra parte se muestra también en la mencionada Tabla la composición química de las cenizas Cs que se estudiarán en este trabajo.

Tabla 1: Composición química y mineralógica de los materiales de ensayo.

Clinker#	CaO	SiO₂	Fe₂O₃	Al₂O₃	K₂O	Na₂O	MgO
	64,52	22,26	3,47	3,39	0,97	0,22	0,67
	C₃S*	C₂S	C₃A	C₄AF			
	63,55	15,85	3,12	10,56			
Cs	CaO	SiO₂	Fe₂O₃	Al₂O₃	K₂O	Na₂O	MgO
	5,70	50,0	5,98	25,10	0,48	0,49	1,49
	BaO	MnO	TiO₂	SrO	Cr₂O₃	P₂O₅	PPC
	0,08	0,07	1,44	0,12	0,04	0,5	8,95

#Kst: 94,23; MA: 0,98; MS: 3,24[†]

En la Figura 1 y 2 se muestran los difractogramas del clinker y de las cenizas, el correspondiente al clinker portland mostró mayoritariamente la presencia de C₃S, C₂S y C₃A. Por su parte en las cenizas se identificó Cuarzo, Mullita y Anorthita como fases principales. La muestra posee además sílice amorfa, identificada por DRX a través del aumento de fondo entre $20-30^\circ$ de 2θ .

* Se utilizará la nomenclatura habitual en la Química del Cemento esto es: C= CaO, S= SiO₂, H=H₂O, A= Al₂O₃, F= Fe₂O₃ y así siguiendo.

[†] Kst: estándar de cal, MA: módulo de alúmina, MS: módulo de sílice.

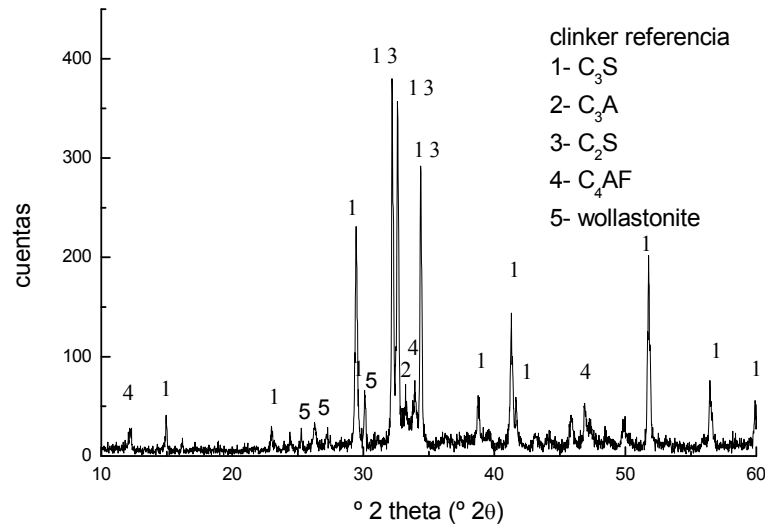


Figura 1: DRX clinker de referencia.

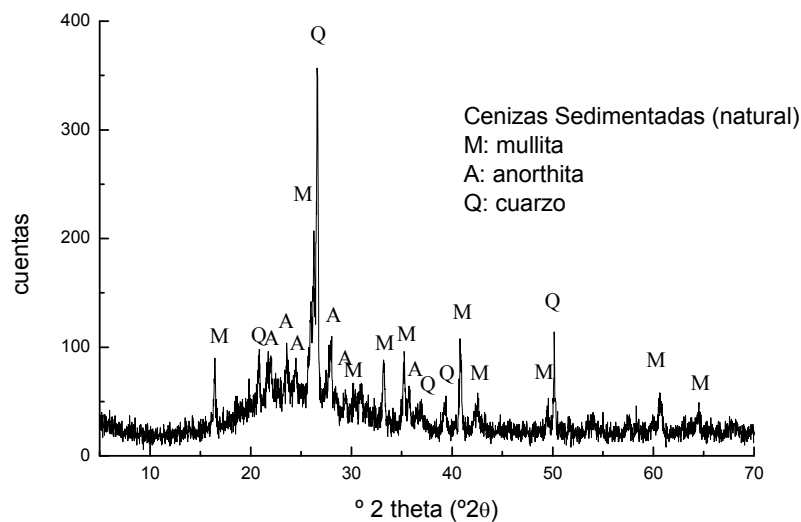


Figura 2: DRX de las cenizas de carbón sedimentadas.

3.1.2. Evaluación de la puzolanidad

La puzolanidad de las cenizas fue evaluada a través de un ensayo acelerado de consumo de cal. Este ensayo fue realizado mezclando 2g de cenizas calcinadas con 20ml de solución saturada de $Ca(OH)_2$ a $40^\circ C$. El líquido sobrenadante se tituló con solución de HCl a diferentes edades de reacción (entre 1 y 28 días).

Los resultados se expresan en mmol/l de $Ca(OH)_2$, siendo estos la diferencia entre la concentración de saturación y la existente en la muestra de ensayo. Los resultados obtenidos como se muestra en la Figura 3, indican un consumo de cal por parte de las Cs que a la edad de 7 días supera el 65%, que continúa con el tiempo alcanzando el 80,5% a los 28 días.

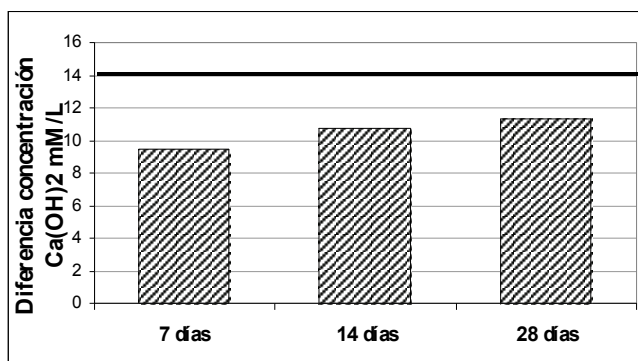


Figura 3: Consumo de cal a 40°C.

Todo lo anterior pone de manifiesto la capacidad de la ceniza para consumir cal de acuerdo a la reacción (I), y la posiciona como una adición activa para el cemento Portland.

3.2. Material de ensayo

3.2.1. Granulometría

La granulometría obtenida para las muestras molidas en las condiciones ya mencionadas, CR y CCs se muestran en la Tabla 2:

Tabla 2: Residuo sobre diferentes tamices de las muestras de ensayo (% acumulado)

% RETENIDO S/ TAMIZ	80 (177µm)	100(149µm)	160 (93µm)	200 (74µm)
CR	0,3	0,6	1,15	2,7
CCs	0,2	0,4	1,05	2,6

Como se puede observar en la Tabla 2 existen muy pequeñas diferencias entre ambas muestras, obteniéndose un material ligeramente más fino para CCs. El reemplazo del clinker por un producto residual, en este caso, no generó diferencias considerables en la facilidad de molienda.

3.2.2. Calorimetría diferencial

El comportamiento durante la hidratación temprana del material se muestra a través de las siguientes curvas calorimétricas. Los ensayos de calorimetría diferencial se hicieron sobre pastas con w/cm= 0,4 y a la temperatura de 20°C.

El método consiste en detectar los cambios de energía térmica (ΔH) que sufre una muestra que se está hidratando, con respecto a una referencia que permanece inerte, midiendo de manera continua la diferencia de temperatura que existe entre ambos materiales a lo largo de las 48hs. que dura el ensayo.

Como puede observarse en la Figura 4, tan pronto como el material se pone en contacto con el agua se genera una gran liberación de calor.

El calor desarrollado aquí, corresponde a la hidratación y solubilización de las superficies más reactivas de las partículas. El agua se satura de iones Ca^{2+} y OH^- (entre otros) provenientes de la hidrólisis del C_3S , C_3A y de los hidróxidos alcalinos del clinker. La cinética de este proceso es rápida, el control es químico y está fuertemente ligada a la superficie específica del material.

Tal como se observa en la Figura, el pico inicial del material CCs muestra menor intensidad que el correspondiente a CR debido al efecto de dilución del clinker, esto mostraría una mayor inercia inicial de la adición.

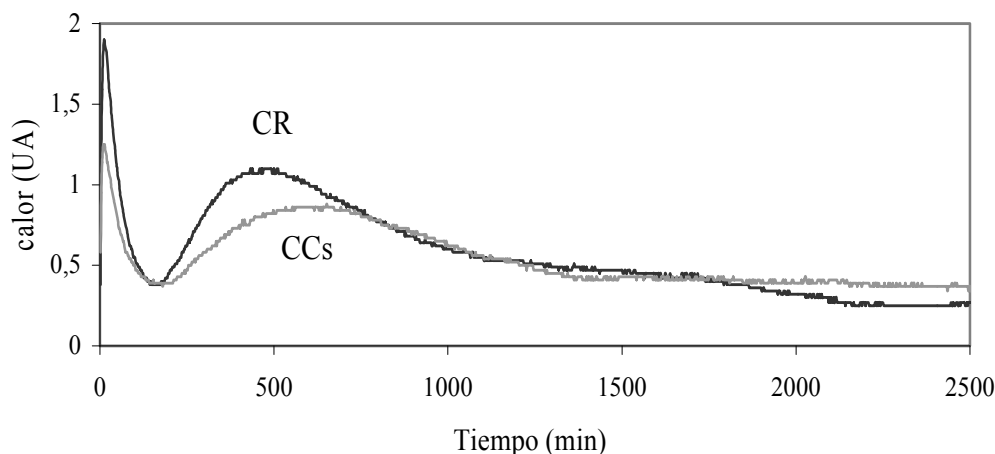


Figura 4: Curvas calorimétricas de hidratación temprana de las muestras de ensayo.

A esta etapa sigue un proceso de aparente inactividad, conocido como “período durmiente” (meseta-primer depresión de la curva). Esta situación determina que el cemento permanezca en estado plástico por algunas horas, estando el proceso controlado por la formación de núcleos de tamaño crítico. El final del período durmiente determina el inicio del fraguado -comienzo de la banda exotérmica. Posteriormente se observa un período de aceleración que determina en su punto máximo el final del proceso de formación de núcleos de los hidratos y el inicio de ganancia de resistencia de la pasta debido al crecimiento y entrecruzamiento de los mismos. Por ello éste máximo se correlaciona con el final del fraguado [12]. Este proceso es de control químico. Finalmente se observa la zona de crecimiento de los hidratos, etapa de control difusional en el transporte de masa a los centros de crecimiento de los cristales y en consecuencia se completará a largo plazo.

La incorporación de Cs determina una extensión del período durmiente lo que implicaría que el material permanecerá en estado plástico por mayor tiempo que el cemento de referencia (CR). De la pendiente de las curvas que finalizan en el segundo pico, podemos inferir que CCs tiene una menor velocidad de ganancia de resistencia inicial, lo que podría significar un inconveniente. Cabe aclarar que estamos analizando las primeras horas de hidratación. A final de las 48 hs. que dura el ensayo (2500 min.) y observando el área total bajo la curva en ese periodo (madurez), CR y CCs no difieren significativamente y como se verá más adelante, no tiene efecto alguno sobre la resistencia final.

3.2.3. Seguimiento de la hidratación

A fin de corroborar que la incorporación de materiales residuales no afecte significativamente la hidratación del cemento se siguió la hidratación por DRX.

Ambas muestras, a diferentes edades de hidratación, no mostraron diferencias significativas. Esto es, se observan los mismos picos correspondientes a los productos de hidratación del clinker y sólo aparecen como picos adicionales los ya mencionados que se introdujeron a través de las cenizas (Cs). Esto implica que la incorporación de cenizas no altera la naturaleza de la hidratación del clinker y no incorpora nuevos productos que las involucren. A modo de ejemplo la Figura 5 muestra en forma comparativa los difractogramas de las muestras de ensayo (CR y CCs) hidratadas por 7 y 28 días donde se han identificado todas las fases propias del cemento Portland.

Semicuantitativamente el seguimiento de la hidratación puede seguirse por observación de la magnitud de los picos de hidróxido de calcio formado durante la hidratación (CH) y la disminución de los correspondientes a C_3S/C_2S sin hidratar. El difractograma de CCs -7días muestra diferencias respecto al de su referencia CR, un aumento del fondo y la presencia de picos extras ocasionados por las cenizas adicionadas.

Al analizar el avance de la hidratación, si bien CCs tiene un reemplazo de clinker del 20%, esto no parece afectar el avance de la hidratación, por el contrario la misma se acelera. Esta situación se atribuye a la acción puzolánica de las cenizas incorporadas. Este efecto puzolánico se atenúa con el tiempo de hidratación ya que a 28 días no se observa diferencias significativas entre ambas muestras.

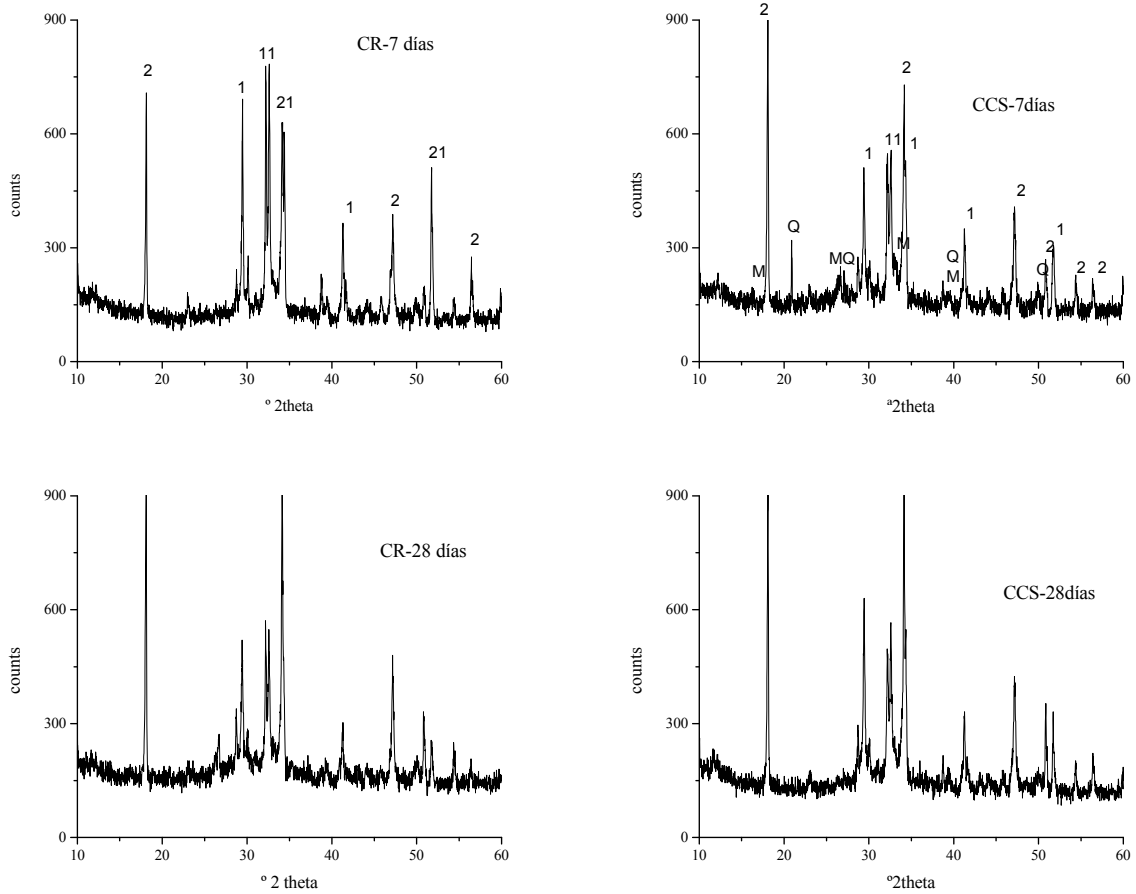


Figura 5: Difractogramas de CR y CCs hidratadas por 7 y 28 días.
 1= C₃S/C₂S, 2= CH, Q=cuarzo, M=Mullita.

3.2.4. Resistencia a la compresión

La incorporación de material residual al cemento portland será considerada una adición activa al cemento siempre que sin afectar sus propiedades no reduzca en el mismo porcentaje de adición su resistencia. Con este fin los resultados obtenidos en el ensayo de resistencia a la compresión como promedio de tres determinaciones con w/cm= 0,4 a diferentes edades se muestran en la Figura 6.

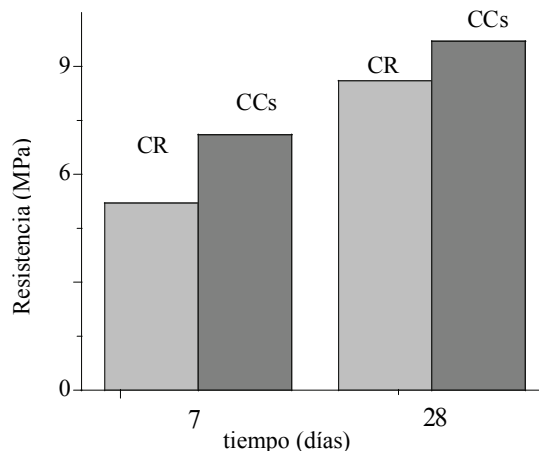


Figura 6: Resistencia a la compresión a 7 y 28 días.

La resistencia mecánica medida a 7 días alcanza un valor significativamente superior a la referencia, situación que se mantiene a 28 días a pesar que el reemplazo de clinker realizado fue del 20%. Esto pone en evidencia que la adición incorporada (CCs) es activa y a través de reacciones como las mencionadas anteriormente (I) contribuye a la formación de productos de hidratación idénticos a los generados por la hidratación de los silicatos C_3S/C_2S .

3.2.5. Colorimetría

La incorporación de materiales residuales al cemento portland puede determinar cambios en el color del material obtenido. Estos cambios desde el punto de vista comercial pueden ser importantes por lo cual es deseable determinar las diferencias de color respecto al cemento de referencia. La colorimetría puede expresar cuantitativamente esas diferencias. La posibilidad de “medir el color” [13] permite verificar los cambios respecto a la referencia dentro de márgenes conocidos.

El sistema CIELAB se utiliza para especificar el color en hormigones. El espacio de color CIELAB es un sistema de coordenadas cartesianas definido por tres coordenadas colorimétricas L^* , a^* y b^* , las cuales son magnitudes adimensionales, mostradas en la Figura 7.

La coordenada L^* recibe el nombre de luminosidad e indica la variación entre el blanco (valores altos) y el negro (valores bajos). Las coordenadas colorimétricas a^* y b^* forman un plano perpendicular a la luminosidad.

La coordenada a^* define la desviación del punto acromático correspondiente a la claridad, hacia el rojo si $a^* > 0$, hacia el verde si $a^* < 0$. Análogamente la coordenada b^* define la desviación hacia el amarillo si $b^* > 0$ y hacia el azul si $b^* < 0$. El conjunto a^* y b^* reciben el nombre de cromaticidad y junto con la claridad definen el color de un estímulo.

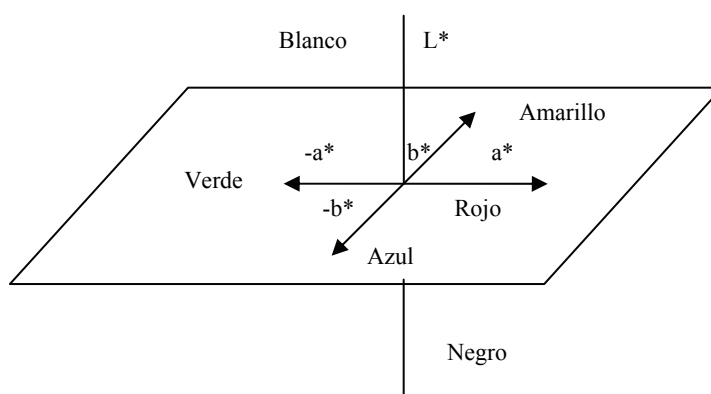


Figura 7: Coordenadas colorimétricas, sistema CIELAB.

Para este ensayo se prepararon pastas con CS y CCs con $w/c = 0,4$. Se moldearon placas de 5 cm de diámetro y se dejaron fraguar (autocurado) por 7 días. A esa edad se desmoldaron y se midieron los parámetros colorimétricos. Para la medición se utilizó un colorímetro Hunter Lab, miniscan XE Plus45/0.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3:

Tabla 3: Parámetros colorimétricos de las muestras de ensayo.

	CR	CCs
L	53,03	43,12
a*	-0,28	-0,29
b*	3,74	0,14

Con respecto al clinker de referencia, la incorporación de cenizas sedimentadas baja la luminosidad L^* (aprox. 10%). En cuanto a los valores de a^* estos se mantienen, pero se observa una desviación de b^* lo que implica un corrimiento del color hacia los azules. Estos cambios no son fácilmente detectados visualmente.

4. CONCLUSIONES

Las cenizas sedimentadas estudiadas en este trabajo mostraron potencial actividad puzolánica puesta en evidencia a través del ensayo de consumo de cal.

La molienda conjunta de clinker con cenizas sedimentadas, en el porcentaje de reemplazo estudiado, generó un producto con propiedades puzolánicas que se evidenció en el aumento de la resistencia a la compresión, con respecto a la referencia, a pesar del reemplazo realizado (20% en peso).

Lo anterior implica una disminución de costo de materia prima, ahorro energético, disminución de emisión de CO₂ por Tn de producto, dar disposición a un material residual y obtener ventajas tecnológicas.

Este beneficio se acompaña con un ligero cambio en la coloración que no afecta significativamente la calidad del producto final.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] CALLEJA, J., “Las puzolanas”, Separata de la revista ION, n. 340-344, Madri 1968
- [2] CABRERA J., FRÍAS ROJAS M., “Mechanism of hydration of the metakaolin-lime-water system”, *Cement and Concrete Research*, v. 31, n. 2, pp. 177-182, 2001.
- [3] SABADOR E., FRÍAS M., SÁNCHEZ DE ROJAS M.I., *et al.*, “Characterization and transformation of an industrial by-product into a pozzolanic material”, *Materiales de Construcción*, v. 57, n. 285, pp. 45-59, enero-marzo 2007.
- [4] BICH CH., AMBROISE J., PÉRA J., “Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin”, *Applied Clay Science*, v. 44, n. 3-4, pp. 194-200, 2009.
- [5] ORIOL M., PERA J., “Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment”, *Cement and Concrete Research*, v.25, n.2, pp. 265-270, 1995.
- [6] TIRONI, A., TREZZA, M.A., SCIAN, A., *et al.*, “Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans”. *Construction and Building Materials*, v. 28, pp. 276-281, 2012.
- [7] TIRONI A., TREZZA M.A., SCIAN A.N., *et al.* “Thermal activation of natural clays containing kaolinite”. In: *Proceeding XIII International Congress of Cement Chemistry*, nº 237, 2011.
- [8] BENAVIDEZ E., GRASSELLI C., QUARANTA N., “Densification of ashes from the termal power plant”, *Ceramics International*, v. 29, n.1, pp. 61-68, 2003.
- [9] QUARANTA N., BENAVIDEZ E., GRASSELLI C., “Densificación de cenizas de una central térmica”, In: *Memorias Jornadas SAM- CONAMET-AAS*, pp. 883-890, septiembre 2001. Posadas, Argentina.
- [10] FRÍAS, M., SÁNCHEZ, ROJAS M.I., *et al.*, “The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars”, *Cement and Concrete Research*, v. 30, n. 2, pp. 209-216,
- [11] FRÍAS, M, CABRERA, J., “Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement pastes”, *Cement and Concrete Research*, v. 30, n.4, pp. 561-569, 2000.
- [12] ALUMNO ROSSETTI, V., MEDICI, F., “Inertization of toxic metals in cement matrices: Effects on hydration, setting and hardening”, *Cement and Concrete Research*, v. 25, n. 6, pp. 1147-1152, 1995.
- [13] POSITIERI, M., HELENE, P., HERRERO, E., *et al.*, In: *Memorias 15 Reunión Técnica - AATH*, T64, 2003.