

RESIDUOS INDUSTRIALES DE UNA CENTRAL TERMOELÉCTRICA. UTILIZACIÓN COMO ADICIONES PUZOLÁNICAS

Loreley B. Beltramini, Maria F. Carrasco, Rudy. O. Grether, Anabela G. Guillarducci, Melisa S. Romano

Centro de Investigación y Desarrollo para la Construcción y la Vivienda (CECOVI) – UTN FRSF
(S3004EWB) Lavaisse 610. Santa Fe. Argentina. Tel/Fax 0342 469 77 28

Palabras clave: Cemento portland, puzolanas artificiales, tratamiento térmico, carbón mineral, residuos.

RESUMEN

En la localidad de Río Turbio, provincia de Santa Cruz está próxima a entrar en funcionamiento una Central Termoeléctrica de Lecho Fluidizado cuyo abastecimiento es carbón de la zona sin depurar. Se estima que el residuo generado en la base de la caldera será de aproximadamente 30 t/h a partir de la puesta en marcha, considerando el funcionamiento del generador al 100% de su capacidad y en régimen permanente.

En particular este residuo, denominado cenizas de fondo, producto de la calcinación en un rango de temperaturas comprendidos entre 850 y 900°C, estará compuesto principalmente por arcilla calcinada y carbón remanente.

En este trabajo se evalúa la potencialidad del residuo industrial como adición puzolánica para el cemento. A partir de él, fueron generadas dos muestras de diferentes finuras para evaluar y comparar el comportamiento de las mismas.

En el presente estudio se evaluó la reactividad del residuo mediante ensayos de Cal Fijada y Puzolanidad por vía química (Método de Frattini). Se realizó, además, la caracterización física y química de las muestras y se evaluaron las propiedades en estado fresco y endurecido de pastas y morteros elaborados a partir de la incorporación de distintos porcentajes de estas muestras a un cemento Portland normal sin adiciones.

Los resultados obtenidos establecen grados de finura para posibilitar la reutilización de este residuo, que brindan adecuado comportamiento mecánico y elevada reactividad.

INTRODUCCIÓN

Los cementos compuestos se utilizan desde hace tiempo y, si bien los cementos puzolánicos fueron normalizados en Italia a principios del siglo XX, la importancia de las adiciones minerales se incrementó notablemente en las últimas décadas debido a la necesidad de reducción del consumo de energía y recursos naturales no renovables, de disminución de emisión de gases en la producción de cemento así como también para incrementar la vida útil de las estructuras de hormigón [1-2].

Como consecuencia, el reemplazo parcial de clinker ha resultado una solución interesante desde los puntos de vista económico, ecológico y técnico. Desde la década del 70 se han realizado muchos esfuerzos por detectar adiciones minerales adecuadas a partir

de recursos naturales, de materiales activados térmicamente o a partir de subproductos de procesos industriales [3].

Las puzolanas son materiales sílico-aluminosos que, finamente divididos y en presencia de agua, reaccionan con el hidróxido de calcio para formar compuestos con propiedades cementíceas. Esta reacción es lenta en comparación con la hidratación del cemento Portland, provocando una menor resistencia a edades tempranas y valores similares o mayores a edades tardías [4-5]. Su empleo se ha generalizado debido al elevado volumen de subproductos industriales con propiedades puzolánicas que se producen en el mundo y cuya utilización se considera que se incrementará notablemente a medida que se tome conciencia de los beneficios ambientales implicados [6].

Algunos de estos materiales pueden obtenerse mediante el tratamiento térmico de arcillas en donde la estructura cristalina de éstos minerales se destruye y se obtiene una estructura de aluminosilicato amorfo o desordenado que presenta propiedades puzolánicas [7-8].

En este sentido se ha demostrado que, las arcillas producto del proceso de depuración del carbón mineral previa activación térmica, presentan propiedades puzolánicas y pueden emplearse en la elaboración de morteros y hormigones realizando reemplazos parciales de clinker portland de hasta 20 % sin afectar las propiedades mecánicas a edades avanzadas [9]. No obstante, dado que la activación de este residuo implica un consumo específico de energía, el empleo de estas puzolanas artificiales no resulta económicamente atractivo en la actualidad ya que existe disponibilidad de puzolanas naturales en nuestro país.

En la localidad argentina de Río Turbio está próxima a entrar en funcionamiento una central termoeléctrica a base de lecho fluidizado la cual utilizaría como combustible carbón mineral sin depurar, generando de esta manera cenizas de arcillas calcinada como residuo del proceso industrial.

Según el estudio de impacto ambiental [10], considerando el funcionamiento de la nueva central termoeléctrica al 100 % de su capacidad y en régimen permanente se generarán 30 t/h de cenizas de fondo y 41,25 t/h de cenizas volantes. Estas cenizas de fondo estarían constituidas principalmente por las arcillas caoliníticas del carbón mineral utilizado como combustible, que resultarían activadas térmicamente en su paso por el lecho fluidizado y que sólo requerirían una molienda posterior para ser empleadas como adiciones puzolánicas.

Los objetivos del presente estudio se centran en el análisis de la reactividad de éstas arcillas calcinadas, así como en la evaluación del comportamiento de pastas y morteros en los cuales se realiza el reemplazo parcial de cemento por cenizas con diferentes grados de finura.

MATERIALES Y METODOLOGIA

Considerando que la Central Termoeléctrica actualmente no se encuentra en funcionamiento, fue necesaria la generación en laboratorio de las cenizas de fondo para el presente estudio. Para esto, se emplearon carbón mineral sin depurar procedente de Río Turbio y caliza (pureza 89 % de CaCO_3) en las proporciones establecidas para el funcionamiento de la central. Además, se utilizó cemento portland sin adiciones (CP0) para la evaluación del comportamiento de los cementos mezclas.

Las cenizas obtenidas se molieron hasta alcanzar dos niveles de finura diferentes, el primero correspondiente a pasante tamiz #75 μm y el segundo, pasante tamiz #44 μm .

La aptitud de las cenizas como adiciones minerales para el cemento portland se evaluó a través de la determinación del cumplimiento de los requisitos de finura (IRAM 1621:2004), densidad absoluta (IRAM 1624:2005), índice de actividad puzolánica con cemento portland (IRAM 1654:1968), requerimiento de agua (IRAM 1654:1968) e influencia sobre la contracción por secado (IRAM 1654:1968) establecidos para este tipo de material por la normativa nacional IRAM 1668: 1968. Además se determinó la curva de distribución de tamaños de partículas mediante granulometría láser.

En lo que respecta a los requisitos químicos, se verificaron los contenidos de óxido de magnesio total (MgO), la pérdida por calcinación y el contenido de anhídrido sulfúrico (SO₃).

Por otra parte, se evaluó la reactividad del material a través de la determinación de la puzolanidad por vía química por el método de Frattini a 2, 7, 28 y 90 días y el contenido de cal fijada de acuerdo a la técnica publicada por Frías et al [11].

El comportamiento de cementos mezclas se evaluó para porcentajes de reemplazo de cemento por cenizas del 10 y 20 %. Se realizaron determinaciones de requerimiento de agua (IRAM 1761:2006) y contracción por secado (IRAM 1761:2006), tiempo de fraguado inicial (IRAM 1619:2006) y resistencia a compresión a 2, 7, 28 y 90 días de edad (IRAM 1622:2006).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Tablas 1 y 2 se detallan la composición química de las cenizas y las características físicas de cada uno de los materiales utilizados.

Tabla 1. Composición química de las cenizas en [%].

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	PxC
54.1	20.69	6.71	8.03	3.03	5.21	0.94	- - -	1.3	1.68

Tabla 2. Características físicas del cemento (CP0) y las cenizas pasantes # 75 µm y # 44 µm.

	Cemento (CP0)	Cenizas pasante # 75 µm	Cenizas pasante # 44 µm
Densidad	3.17	2.52	2.57
Finura por tamizado húmedo [%]	0.47	0.28 ^c	17.32 ^d
Parámetro de posición, x' (µm) ^a	18.45	22.46	18.33
Parámetro de homogeneidad, n ^b	1.308	0.821	1.253

^a Diámetro característico de la distribución de tamaños de partículas correspondiente a un porcentaje que pasa acumulado de 63.2%.

^b Pendiente de la curva de distribución de tamaños de partículas.

^c Retenido en tamiz #200

^d Retenido en tamiz #325

Para las muestras generadas en el laboratorio, la pérdida por calcinación promedio para las cenizas resultó de 1,68%, siendo este valor muy inferior al 10 % exigido por la norma IRAM 1668: 1968.

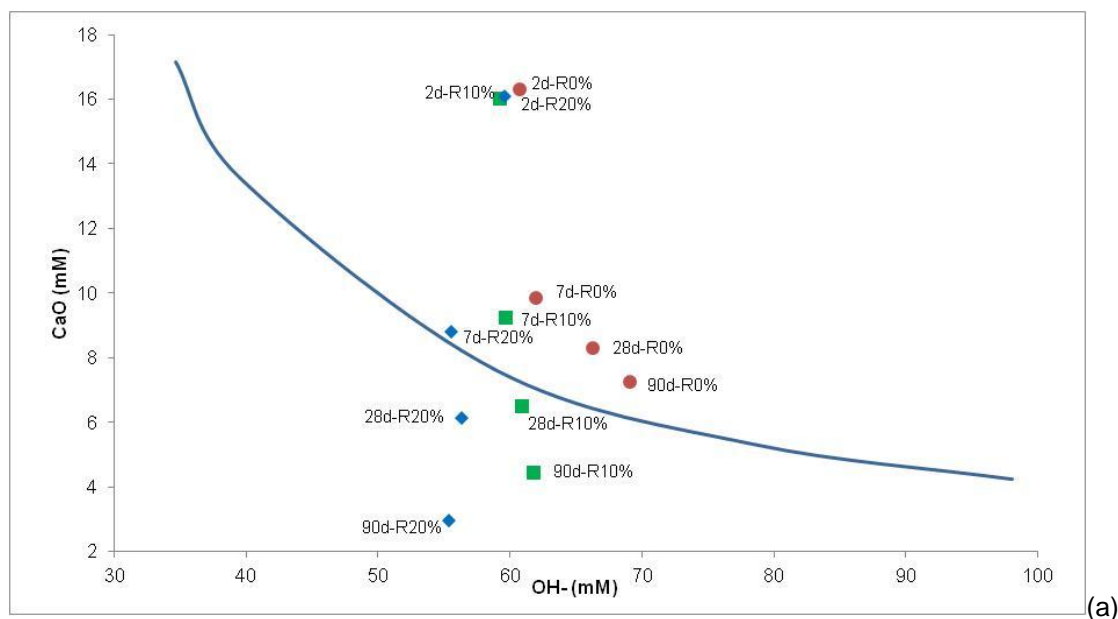
En lo que respecta al contenido de óxido de magnesio total (MgO), el mismo resulta aceptable. Mientras que el valor para anhídrido sulfúrico (SO₃) resulta superior a lo permitido por la normativa, indicando la necesidad de evaluar las medidas a implementar en la Central para posibilitar la reducción de este parámetro.

En la Tabla 3 se indica el resultado de la evaluación del índice de actividad puzolánica con cemento portland obtenido para las finuras evaluadas. En ambos casos, el resultado es superior al 75 % exigido por la norma IRAM 1668:1968 a los 28 días.

Tabla 3. Índice de actividad puzolánica con cemento portland.

Muestra	Porcentaje de reemplazo parcial (%)	Resistencia a compresión promedio (MPa)	Índice de actividad puzolánica (%)
Mortero patrón	0	48,53	- / -
Mortero mezcla pasante 75 μm	29,97	38,29	78,90
Mortero mezcla pasante 44 μm	30,39	40,94	84,36

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos en el ensayo de puzolanidad por vía química (método de Frattini) a las diferentes edades y para porcentajes de reemplazo estudiados. En esta figura la isoterma de solubilidad del calcio demarca la zona de puzolanidad debajo de ella y la zona de no puzolanidad por encima. A 2 días los resultados de pastas conteniendo 10 y 20 % de cenizas, tanto para pasante # 75 y # 44 μm , se encuentran muy por encima de la línea de solubilidad y muy cercanas al resultado correspondiente al CP0, indicando que no se ha producido reacción puzolánica. A los 7 días, puede observarse que los valores correspondientes a 10 y 20 % de cenizas comienzan a diferenciarse del CP0 como consecuencia del consumo de Ca(OH)_2 liberado por la hidratación del cemento en la solución, a medida que se incrementa el porcentaje de reemplazo. A 28 y 90 días estas pastas muestran buena actividad puzolánica y puede observarse el progreso de la reacción puzolánica (los puntos se ubican en el inferior de la gráfica). Los resultados obtenidos para CP0 se ubican, para todas las edades, sobre la línea de solubilidad.



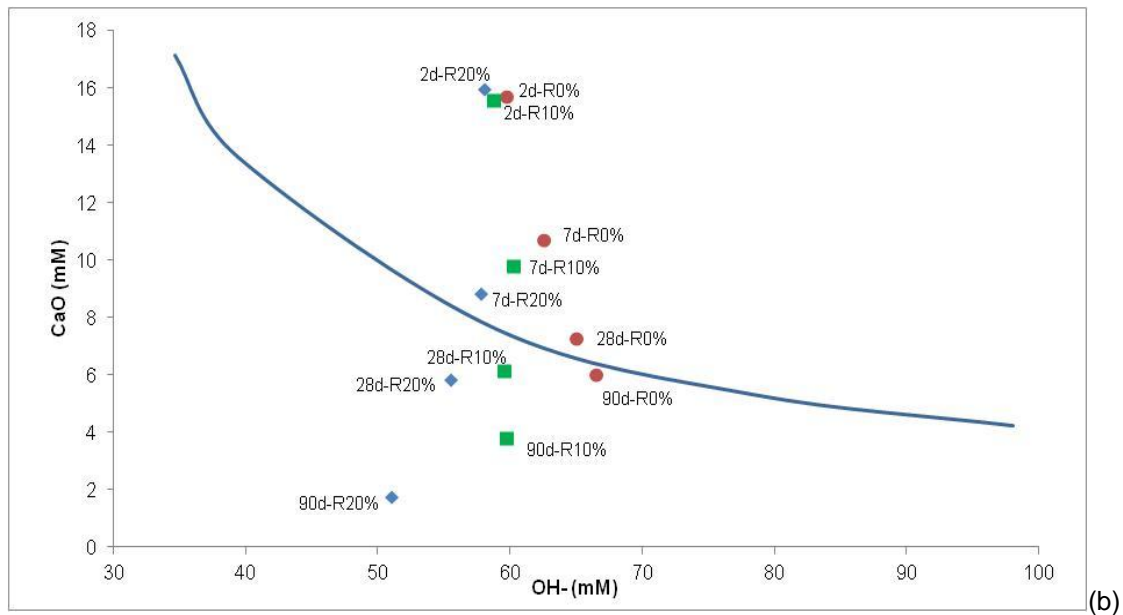


Figura 1. Resultados del ensayo de puzolanidad por vía química
 (a) Muestra pasante 75 μm , (b) Muestra pasante 44 μm

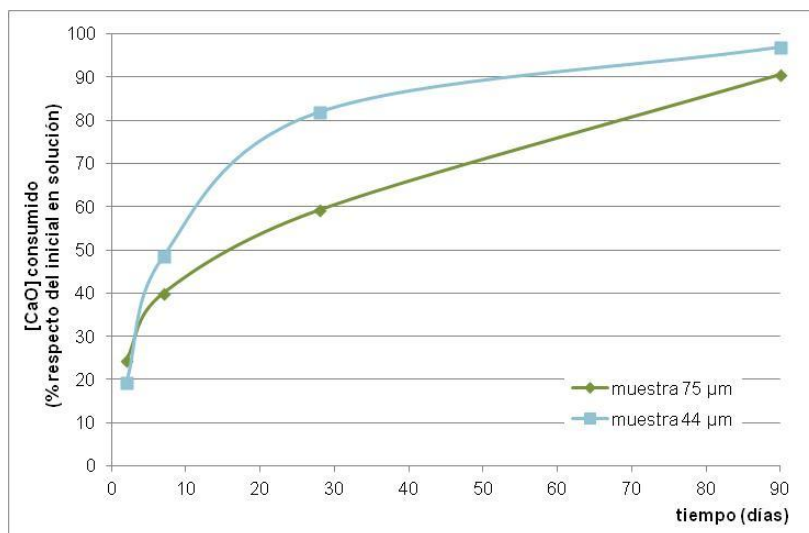


Figura 2. Resultados de los ensayos de Cal Fijada

En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos en el ensayo de Cal Fijada a las diferentes edades para la ceniza con diferente finura.

En concordancia con lo indicado por el ensayo de Frattini, los resultados muestran que la ceniza presenta actividad puzolánica luego de los 7 días debido al consumo creciente de CaO de la solución saturada en contacto con ella. Como puede observarse en la Figura 2, existe una diferencia de velocidad de consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por parte de las distintas finuras ya que a 28 días la ceniza pasante # 75 μm consume el 59 % del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de la solución, mientras que la ceniza pasante # 44 μm consume el 82 %. Esta diferencia de comportamiento se debe a la mayor superficie específica en la muestra de menor tamaño de partículas. Al final del ensayo (a 90 días), ambas cenizas provocan una reducción de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la solución mayor al 90 %.

En lo que respecta a la evaluación del comportamiento de cementos que contienen cenizas, en los ensayos de tiempo de fraguado inicial se observó un leve retraso al incrementar el porcentaje de cenizas presente. Este comportamiento se verificó tanto para la

ceniza pasante # 75 μm como para la ceniza pasante # 44 μm , incrementándose este parámetro desde 169 minutos para el CP0 hasta 205 min al incorporar 20 % de ceniza pasante # 75 μm y hasta 185 minutos para la ceniza pasante # 44 μm . En todos los casos, los resultados obtenidos fueron superiores al límite establecido por la norma IRAM 50000 para cementos de clase resistente CP30, CP40 y CP50.

El requerimiento de agua se incrementó al incorporar las cenizas, desde 41.75 g de agua por cada 100 g de cemento para el CP0 hasta 47 g de agua por cada 100 g de cemento al incorporar 20 % de cenizas, manteniéndose siempre por debajo del límite de 64 g de agua por cada 100 g de cemento exigido por la normativa.

En las Figura 3 y 4 se muestra la evolución de la resistencia para los cementos con 0, 10 y 20 % de incorporación de cenizas pasante #75 μm y pasante #44 μm , respectivamente.

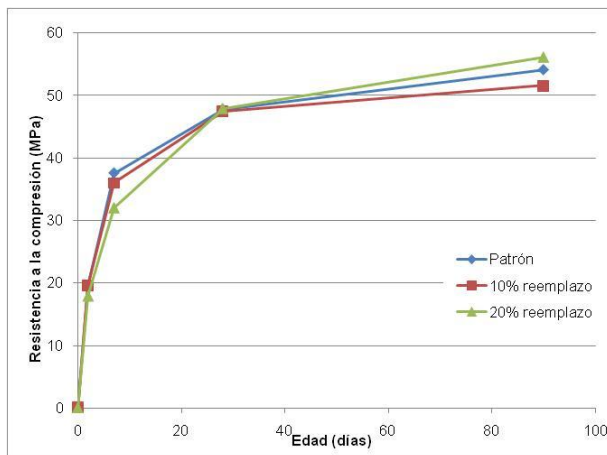


Figura 3 Evolución de la resistencia a la compresión, pasante #75 μm

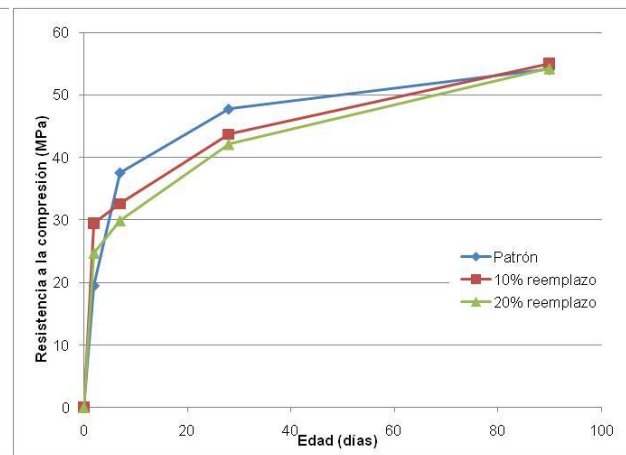


Figura 4. Evolución de la resistencia a la compresión, pasante #44 μm

Puede observarse que a 2 días se produce un incremento de la resistencia a compresión al incorporar ceniza pasante #44 μm , que podría atribuirse a una aceleración del proceso de hidratación por la presencia de partículas de ceniza que a esa edad no presentan actividad puzolánica [12]. A 7 y 28 días la resistencia a compresión de los morteros presenta una clara dependencia respecto del nivel de ceniza incorporada y, dado que a esas edades el material recién comienza a evidenciar actividad puzolánica, este comportamiento podría atribuirse a una reducción de volumen de productos de hidratación en el sistema. Para edades avanzadas, se genera en el sistema un creciente contenido de C-S-H y se incrementa la homogeneidad y se refina la microestructura por efecto del Ca(OH)_2 liberado en la hidratación del cemento [13-15], contribuyendo a la elevación de la resistencia mecánica. Los resultados obtenidos permiten clasificar a los cementos estudiados con adición de cenizas como clase resistente CP40, que corresponde al cemento de mayor empleo en el país.

Los resultados de la evaluación de contracción por secado se pueden observar en las Figuras 5 y 6. Se observa que tanto para la ceniza pasante # 75 μm como para la ceniza pasante # 44 μm el valor final de contracción por secado de incrementa. No obstante, estos incrementos resultan de 12 % y 4 % respecto del valor correspondiente al CP0 para la ceniza pasante # 75 μm y ceniza pasante # 44 μm , respectivamente. Puede apreciarse que los valores finales de contracción medidos para los cementos que incorporan las cenizas se encuentran por debajo del límite de 1500 $\mu\text{m/m}$ establecido por la norma IRAM 50000.

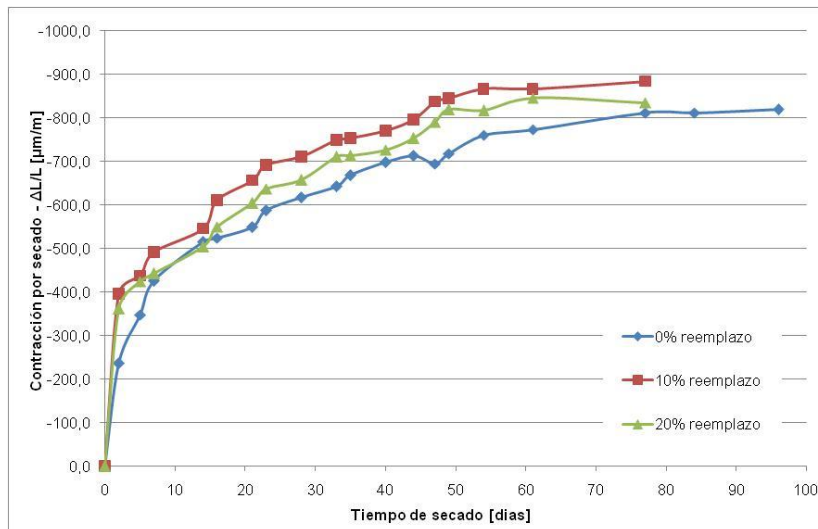


Figura 5. Contracción por secado pasante #75 μm

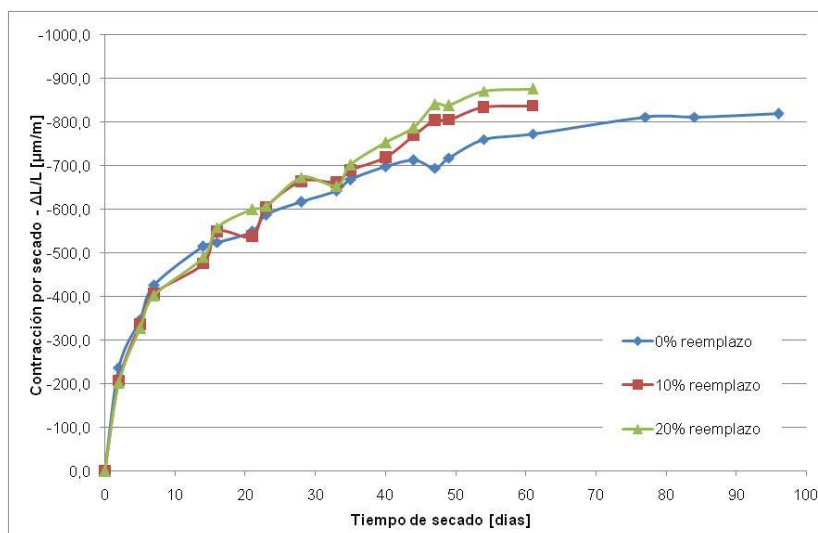


Figura 6. Contracción por secado pasante #44 μm

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en los ensayos de caracterización realizados sobre las cenizas generadas en laboratorio de acuerdo a los parámetros teóricos de funcionamiento de la Central, permiten considerar que:

- Las cenizas de fondo que se obtendrán durante el funcionamiento de la Central presentarían actividad puzolánica, evidenciado este comportamiento a través de ensayos químicos y mecánicos. Esto posibilita su incorporación al cemento como adición mineral, ya que la misma podría clasificarse como una puzolana artificial.
- Comparando los comportamientos de ambas finuras estudiadas (#75μm y #44μm), se observa que al incrementarse la finura de la ceniza se obtiene un mejor comportamiento mecánico y se incrementa la reactividad. Paralelamente, ambas muestras estudiadas presentan un adecuado consumo de agua, obteniéndose cementos mezclas con aceptable trabajabilidad y la posibilidad de incorporar mayores porcentajes de reemplazo.
- Se deberá considerar la realización de ensayos para determinar la cantidad de energía y tipo de equipos de molienda necesarios para llevar a las cenizas al tamaño de partículas adecuado para su empleo como adición puzolánica establecido por la norma IRAM

1668:1968 en una superficie específica Blaine mínima de 3000 cm²/g y retenido sobre tamiz de 44 μm máximo de 12 %. Estos ensayos deberán realizarse con las cenizas producidas efectivamente durante la operación de la Central.

- Dado que las cenizas generadas en el laboratorio no cumplen con el requisito establecido por la norma IRAM 1668:1968 para puzolanas en lo que respecta al contenido de anhídrido sulfúrico (SO₃), se deberá confirmar este parámetro mediante ensayos realizados con las cenizas producidas efectivamente durante la operación de la Central.
- Cabe destacar que la totalidad de las consideraciones vertidas en el presente trabajo se refieren a las cenizas generadas en laboratorio y al cemento sin adiciones empleado en los ensayos y deberán ser confirmadas mediante ensayos realizados con las cenizas producidas efectivamente durante la operación de la Central y con el clinker portland con el cual se pretenda producir los cementos mezcla.

REFERENCIAS

- [1] M.F. Carrasco, G. Menéndez, V. Bonavetti, E.F. Irassar, "Strength optimization of "tailor-made cement" with limestone filler and blast furnace slag". *Cement and Concrete Research*, Vol 35 (2005), p. 1324–1331.
- [2] L. Fernandez, M. Trezza, "Estudio de la aptitud del loess pampeano como adición activa al cemento portland", 16ª. Reunión Técnica de la Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón, (2006), p. 373-380.
- [3] P.K. Metha, P.J.M. Monteiro, *Concrete structure, properties and materials*, Prentice Hall, Inc., E.E.U.U., 1993.
- [4] ACI 225R-85. Guide to the selection and use of hydraulic cements. *ACI Manual of Concrete Practice. Part 1. Materials and General Properties of Concrete*, pp. 225R 1-7, 1991.
- [5] S. Mindess, J.F. Young, *Concrete*, Prentice Hall, Inc., E.E.U.U., 1981.
- [6] B.B. Sabir, S. Wild, J. Bai, "Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review". *Cement and Concrete Composites*, Vol 23 (2001), p. 441-454.
- [7] Samet B, Mnif T, Caabouni M, "Use of kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: formulation of blended cement", *Cement and Concrete Composites*, 29, (2007), 741-749.
- [8] M. Frías, E. Sabador, S. Ferreira, M.I. Sánchez de Rojas, R. García, R. Vigil, "Influencia de la activación de un residuo arcilloso de la industria papelera en el comportamiento de matrices de cemento". *Materiales de Construcción*, Vol. 58, N° 292 (2008), p. 67-79.
- [9] M. F. Carrasco, L. Beltramini, M. L. Suarez, A. G. Guilarducci y R. O. Grether, "Aprovechamiento de residuos de la depuración del carbón mineral: obtención de adiciones puzolánicas para el cemento portland". *Revista Tecnología y Ciencia (Universidad Tecnológica Nacional)*, Año 8, N° 16 (2008), ISSN-1666-6917, p. 7-16.
- [10] Grupo Isolux Corsán S.A. y Otros – UTE, "Estudio de impacto ambiental Central Termoeléctrica a carbón, Río Turbio, Santa Cruz. Capítulo 8.4) Recomendaciones para la disposición final de cenizas" (2008).
- [11] Frías, M.; Villar-Cociña, E.; Sánchez de Rojas, M.I.; Valencia-Morales, E., «The effect that different pozzolanic activity methods has on the kinetic constants of the pozzolanic reaction in sugar cane straw-clay ash/lime systems: Application of a kinetic-diffusive model,» *Cement and Concrete Research*, n° 35, pp. 2137-2142, 2005.
- [12] Zhang Chengzhi, Wang Aiqin, Tang Mingshu, Liu Xiaoyu, «THE FILLING ROLE OF POZZOLANIC MATERIAL,» *Cement and Concrete Research*, vol. 26, n° 6, pp. 943-947, 1996.
- [13] D. M. Roy, G. M. Idorn, *Hydration, structure and properties of blast furnace slag cements, mortars and concrete. ACI Mat J* 79 (6) (1982) 444-457.
- [14] J. Chern, Y. Chan, *Deformations of concretes made with blast-furnace slag cement and ordinary portland cement. ACI Mat J* 86 (4) (1989) 372-382.
- [15] J. Brooks, P. Wainwright, M. Boukendakji, *Influence of slag and replacement level on strength, elasticity, shrinkage and creep of concrete. In: V. M. Malhotra (Ed.) Proc. 4th International Conference Fly Ash, Slag, Silica Fume and Other Natural Pozzolans, ACI SP 132, 1992, 1325-1341.*