

***Nota:*** Esta primera página se utilizará como portada del trabajo y ella deberá incluir el Tópico, el Título, los Autores y las Afiliaciones.

**Tópico: S11. Materiales para la construcción**

**ADICIONES ARTIFICIALES: REPRODUCCIÓN EN LABORATORIO DE  
CENIZAS DE LECHO FLUIDIZADO**

***Beltramini, L.<sup>a</sup>; Carrasco, M. F.<sup>a</sup>; Chiovetta, M.<sup>b</sup>; Grether, R.<sup>a</sup>; Guilarducci, A.<sup>a</sup>***

<sup>a</sup>Centro de Investigación y Desarrollo para la Construcción y la Vivienda (CECOVI) – Facultad Regional Santa Fe – Universidad Tecnológica Nacional, Lavaisse 610, Santa Fe, S3004EWB, Argentina

<sup>b</sup>Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), Güemes 3450, Santa Fe, S3000GLN, Argentina

---

***Preferencia de presentación (oral o póster): presentación oral***

**Tópico: S11. Materiales para la construcción****ADICIONES ARTIFICIALES: REPRODUCCIÓN EN LABORATORIO DE  
CENIZAS DE LECHO FLUIDIZADO****Beltramini, L.<sup>a</sup>; Carrasco, M. F.<sup>a</sup>; Chiovetta, M.<sup>b</sup>; Grether, R.<sup>a</sup>; Guillarducci, A.<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup>Centro de Investigación y Desarrollo para la Construcción y la Vivienda (CECOVI) – Facultad Regional Santa Fe – Universidad Tecnológica Nacional, Lavaisse 610, Santa Fe, S3004EWB, Argentina

<sup>b</sup>Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), Güemes 3450, Santa Fe, S3000GLN, Argentina

\* Dirección de correo electrónico: cecovi\_materiales@frsf.utn.edu.ar

---

**ABSTRACT**

---

*This paper presents experimental laboratory simulation of wastes that will be produced as a result of the implementation of a CIRCULATING FLUIDIZED BED (CFB) STEAM GENERATOR that is being built in the town of Río Turbio in the province of Santa Cruz (Argentina).*

*For this analysis, the information published in the environmental impact study conducted by the Grupo Isolux Corsán SA and Others - JV (2008) was used. The design data associated with the operation of the plant was extracted from said document.*

*This power plant will use raw coal as fuel, thus introducing into the reactor a significant proportion of sterile (an inert material that is extracted with coal composed mainly of clay). Based on fuel and plant operation characteristics, it is expected as a residue of the combustion process a potentially reactive material that could be used as mineral admixture for cement.*

*Time and temperature needed to generate the specified chemical composition for the residue were the most important parameters in the experimental simulation. In order to achieve expected crystallographic structure of these ashes, the assessment of the cooling method was critical.*

*The results of chemical composition and XRD show that, in principle, laboratory simulation can produce ashes similar to those expected to be produced at the power plant. Additionally, from the evaluation of the simulated-ashes characteristics, it seems feasible to use the real residue from the steam generator as a pozzolanic admixture for cement.*

*Keywords: Portland cement, pozzolan, reproduction laboratory, coal, waste.*

---

**RESUMEN**

---

*En este trabajo se presenta la experiencia de reproducción en laboratorio del residuo que será generado como consecuencia de la puesta en marcha de la Central Termoeléctrica a base de Lecho Fluidizado que se está construyendo en la localidad de Río Turbio en la provincia de Santa Cruz (Argentina).*

*Para este análisis, se tomó como base el estudio de impacto ambiental realizado por el Grupo Isolux Corsán S.A. y Otros – UTE (2008) que brinda los datos teóricos relacionados con el funcionamiento de la planta.*

*Esta central termoeléctrica usará como combustible para su funcionamiento carbón mineral sin depurar, que incorpora una proporción significativa de estéril (material inerte compuesto principalmente por material arcilloso que es extraído de manera conjunta con el carbón). En base a las características del combustible y de la operación de la central se estima que se obtendrá, como residuo de este proceso de combustión, un material potencialmente reactivo para ser utilizado como adición mineral para el cemento.*

*Para la reproducción se evaluaron principalmente los parámetros tiempo y temperatura necesarios para la generación de un material con la composición química indicada para el residuo. Asimismo, fue fundamental la evaluación del método de enfriado de las cenizas para lograr la estructura cristalográfica esperada.*

*Los resultados obtenidos de composición química y DRX, muestran que, en principio, con la reproducción en laboratorio se puede obtener un material similar al posible residuo que se producirá en la planta cuando ésta entre en funcionamiento. Asimismo se destaca que de la evaluación de las cenizas obtenidas en laboratorio, se estima que los residuos reales podrán ser utilizados como un material puzolánico para ser empleado como adiciones minerales para el cemento.*

*Palabras Clave: Cemento Portland, puzolanas, reproducción en laboratorio, carbón, residuo.*

---

## 1. Introducción

Según el Estudio de Impacto Ambiental de la Central Termoeléctrica (Central) que actualmente se encuentra en construcción en Río Turbio (Argentina), considerando un funcionamiento de la misma 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.[1] Estos grandes volúmenes de residuo que se estima que se generarán cuando comience a funcionar la Central plantean un desafío desde el punto de vista ambiental para su disposición final efectiva.

La industria del cemento está continuamente evaluando materiales que puedan reemplazarlo total o parcialmente para disminuir el impacto ambiental de su proceso productivo. En este marco, actualmente se encuentra muy difundida la incorporación de adiciones minerales para la generación de cementos mezclas. [2]

Dentro de las adiciones minerales se encuentran las puzolanas, las cuales son materiales naturales silíceos o silico-aluminosos, que por sí solos no poseen capacidad cementante significativa, pero que molidos finamente y en presencia de agua, reaccionan químicamente con uno de los productos de la hidratación del cemento (hidróxido de calcio), a temperatura ambiente, para formar compuestos con propiedades cementicias. Esas características pueden darse en el material de origen con solo molerlo; como es el caso de las cenizas volcánicas y algunas tierras de diatomeas, o adquirirse mediante una calcinación moderada como ocurre con algunas arcillas. [3]

Uno de estos materiales puzolánicos, es el metacaolín (MK), el cual refiere a un material silíceo que, finamente dividido, reacciona químicamente con el hidróxido de calcio formado en la hidratación del cemento, para generar compuestos cementicios, modificando la microestructura de la pasta. Sumado al impacto ambiental positivo que implica el reemplazo parcial de cemento por MK, éste permite mejorar la trabajabilidad, algunas propiedades mecánicas y la durabilidad del hormigón. [4]

El MK es una puzolana que puede producirse por tratamiento térmico de la caolinita a temperaturas entre 600 y 900°C. [5] En este sentido, la calcinación de las arcillas caoliniticas que acompaña al carbón que ingresa como combustible en las Centrales Termoeléctricas de Lecho Fluidizado, produciría MK como componente principal de las cenizas generadas en este proceso.

La caolinita es una arcilla mineral que está compuesta principalmente por silicato de aluminio hidratado ( $2\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ) y su estructura consiste en láminas octaédricas de alúmina y tetraédricas de sílice apiladas alternativamente con una composición teórica de 46,54%  $\text{SiO}_2$ , 39,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 13,96%  $\text{H}_2\text{O}$ . Durante el tratamiento térmico, la caolinita se recrystaliza convirtiéndose en mullita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) o espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) y sílice amorfa. [5]

Bajo condiciones ambientales normales el caolín es estable, sin embargo, cuando se lo calienta a la temperatura de 650-900°C, pierde 14% de su masa en enlaces hidroxílicos. Este tratamiento térmico (calcinación) rompe la estructura del caolín de tal manera que las capas de alúmina y sílice se estrechan y pierden su orden de largo rango. El resultado de esta deshidroxilación y posterior reorganización es el MK, una fase de transición altamente reactiva, con estructura amorfa y reactividad puzolánica e hidráulica latente, adecuada para ser usado en aplicaciones cementicias. [5]

El objetivo principal del presente trabajo se centra en la evaluación de la factibilidad de uso de las cenizas que se generaran en la Central Termoeléctrica a base de Lecho Fluidizado que se encuentra próxima a su puesta en marcha en la ciudad de Río Turbio (Argentina), considerando que la posibilidad de incorporar este residuo al cemento constituye una atractiva valorización del mismo. Dado que la Central no ha entrado aun en funcionamiento se planteó la necesidad de reproducir en laboratorio este residuo para este estudio.

Debido a que no es posible contar con un reactor de lecho fluidizado (calcinación turbulenta) a escala de laboratorio para generar cenizas de idénticas características a las cenizas de fondo que producirá la Central, se evaluaron condiciones de calcinación para la reproducción de cenizas en forma estática. Para ello, se tomaron en cuenta los datos de funcionamiento de la Central [1], el fundamento teórico de funcionamiento de combustores de lecho fluidizado con incorporación de arena como inerte para lograr el arrastre de las partículas y los principios de reacciones de combustión del carbón. [6]

De acuerdo con este análisis del proceso de producción de la ceniza en la Central, y considerando que el estudio está orientado a la evaluación del uso de los residuos como adiciones minerales, se estableció que la reproducción depende principalmente de la simulación de la metodología de enfriado de las cenizas (intercambiador de calor y por aspersión de agua), junto con los factores temperatura y tiempo de calcinación.

Como se ha indicado anteriormente, para obtener la mayor reactividad de la puzolana es necesario modificar su estructura cristalina a través de la dehidroxilación, mediante un estricto control de parámetros como la temperatura y tiempos de calcinación. [7] Cabe destacar que la amorficidad de la muestra obtenida tiene una influencia directa en la reactividad de la ceniza como adición, siendo las muestras más amorfas más reactivas y representando una mejor calidad como adición.

## 2. Materiales y Métodos

Para la reproducción de las cenizas en el laboratorio se utilizaron materiales con las características (composición química y finura) indicadas en el Estudio de Impacto Ambiental [1]. En este sentido se emplearon: carbón mineral sin depurar procedente de Río Turbio y caliza (pureza 89 % de  $\text{CaCO}_3$ ) en las proporciones establecidas para el funcionamiento de la Central.

Con el objetivo de encontrar una relación óptima de tiempo-temperatura para realizar la reproducción de las cenizas de forma estática, se adoptó como temperatura de calcinación 875 °C, correspondiente al valor central dentro del rango de funcionamiento de la Central (850 – 900 °C) y se realizaron pruebas a diferentes tiempos de permanencia de la muestra dentro de un horno eléctrico. La elección de los diferentes tiempos evaluados se fundamenta en que el proceso de calcinación de la Central será homogéneo debido a la combinación de tres factores en simultáneo: Tiempo-Turbulencia-Temperatura y si se disminuye uno de estos factores (eliminación de la turbulencia en el caso de la calcinación en forma estática), se deben aumentar los otros dos para conseguir el mismo grado de combustión teórica (90%). Para definir el sistema de enfriamiento de las cenizas fue necesario realizar una revisión exhaustiva del Estudio de Impacto Ambiental tomando en consideración cada una de las acotaciones hechas en relación al funcionamiento de la Central y al proceso completo por el cual el carbón sin depurar se convierte en cenizas. La importancia de esta definición radica en que este proceso es el

que determina la estructura cristalina de las cenizas y por lo tanto define la reactividad de las mismas como futuras adiciones minerales para el cemento portland.

Con la intención de reproducir las condiciones de enfriado de las cenizas en la Central se diseñó y construyó un dispositivo de enfriamiento, que traduce las condiciones de operación a escala de laboratorio.

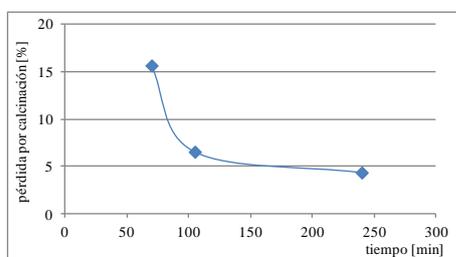
Para confirmar la adecuación del tiempo de permanencia de la muestra en un horno eléctrico para la reproducción de las cenizas en laboratorio, se realizaron ensayos de pérdida por calcinación (IRAM 1654:1968) de las muestras generadas. Este ensayo permite corroborar uno de los aspectos más importantes: la eficiencia de la combustión.

En lo concerniente a la caracterización química de las cenizas, se realizaron ensayos de Espectroscopia de Dispersión Electrónica de Rayos X (EDAX) para la determinación de la composición en óxidos y Difracción de Rayos X (DRX) para evaluar la cristalinidad de la muestra generada.

Por otra parte, se evaluó la reactividad del material a través de la determinación del parámetro Cal Fijada [9]. Este parámetro se obtiene por diferencia de la concentración de la solución saturada de cal inicial y el CaO presente en la solución en contacto con la muestra, al final de cada período prefijado. [10]

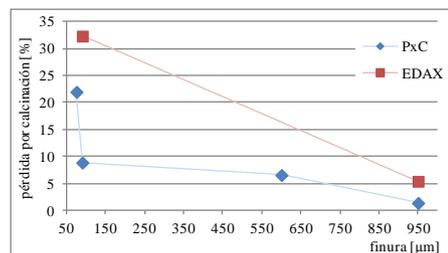
### 3. Resultados y Discusión

En la **Figura 1** se pueden observar los resultados de pérdida por calcinación de las diferentes calcinaciones realizadas para evaluar el tiempo óptimo para la reproducción de las cenizas.



**Figura 1 – Evolución de la pérdida por calcinación en función del tiempo de residencia en la mufla a 875°C para una muestra Pasante tamiz #600µm**

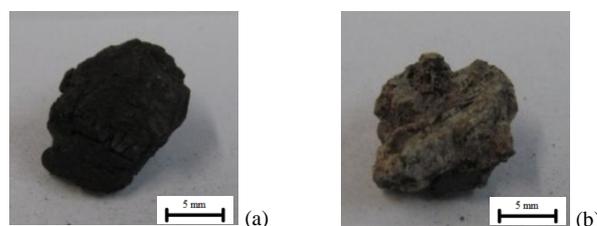
Observando la **Figura 1** se pueden determinar que una calcinación de 105 min a 875°C permite obtener una eficiencia de combustión del carbón estudiado mayor del 90%. Es de destacar que esta eficiencia correspondería a las finuras establecidas para el funcionamiento de la Central (tamaño máximo de las cenizas 9,5 mm), no obstante en la **Figura 2** se pueden observar los resultados de contenido de carbón estimado a través de ensayos de pérdida por calcinación y EDAX, para la muestra molida a distintas finuras.



**Figura 2 – Evolución del contenido de carbono evaluado por pérdida por calcinación (Px C) y EDAX en función de la finura de la muestra calcinada a 875°C por 105 min.**

Del análisis de la **Figura 2** se puede indicar que a medida que la muestra es más pequeña en tamaño, el resultado obtenido en los ensayos de Px C y EDAX es mayor, indicando que en el proceso de molienda queda expuesto el carbón que se encuentra en el interior de las partículas de mayor tamaño.

Como resultado del proceso de calcinación estático y de la heterogeneidad propia de las cenizas, se pueden observar partículas más oscuras (M1) y partículas más claras (M2) de diferentes tamaños (todas menores a 9,5mm). En la **Figura 3** se muestra un ejemplo de ambos tipos de muestras (M1 y M2).



**Figura 3 – (a) muestra M1– (b) muestra M2.**

Para la caracterización química de las cenizas, además de los tipos de partículas M1 y M2, se evaluó la muestra molida (constituida por un conjunto de partículas de distintos colores y tamaños, molido en mortero hasta pasante #90µm). En la **Tabla 1** se muestra un resumen de los resultados obtenidos en los ensayos y una comparación con los valores teóricos publicados en el Estudio de Impacto Ambiental.

**Tabla 1. Caracterización química de las cenizas [6]**

ÓXIDO (%wt)	TEORICO [1]	POLVO #90µm	M1 #9,5mm	M2 #9,5mm
Na <sub>2</sub> O	0,6	1,48	1,52	0,78
MgO	1,4	2,11	8,2	1,75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26	24,42	31,4	25,98
SiO <sub>2</sub>	57,9	48,92	34,13	49,98
SO <sub>3</sub>	3,8	0,76	0,56	1,22
K <sub>2</sub> O	1,2	0,66	0,43	0,61
CaO	3,1	9,86	4,19	8,82
TiO <sub>2</sub>	1,4	2,58	1,16	3,88
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,5	9,22	18,41	6,99
Carbono	-	32,32	5,66	5,15

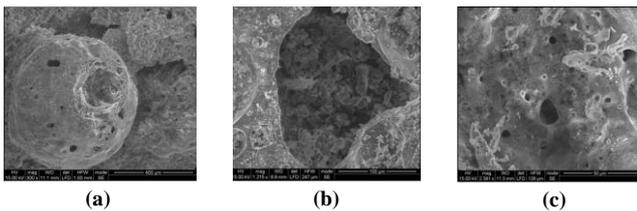
Respecto al contenido de carbono: en las muestras M1 y M2 el C representa entre el 5-6 % del total mientras que en la muestra constituida por la molienda de las anteriores representa más del 30%. La explicación

de esta variación radica en que existen pequeñas partículas de carbono amorfo luego de la combustión, que aparecen en la molienda pero que no se detectan en las partículas más grandes de las cenizas. Tampoco se han consumido totalmente durante la combustión y quedan como remanentes de la mezcla original. Es decir, debido a que el análisis EDAX es un ensayo superficial que se realiza sobre la partícula se pone en evidencia que, en este caso, a medida que la muestra se reduce a un tamaño menor se detecta un mayor contenido de carbón.

Del análisis de la **Tabla 1** se puede indicar que los componentes principales encontrados de la muestra generada son los mismos que en la muestra teórica. Para ambos casos las muestras están compuestas principalmente por óxido de silicio y óxido de aluminio.

El contenido de óxido de hierro (III) es mayor en la muestra generada en el laboratorio respecto de la el valor indicado en el EIA, mientras que el contenido de óxido de azufre (VI) resulta muy superior para el EIA respecto de los valores medidos en la reproducción. Estas diferencias pueden atribuirse a la diferencia en el proceso de combustión empleado frente a las condiciones prevista para el funcionamiento de la Central.

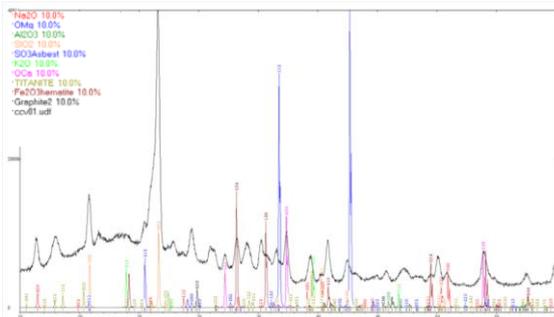
En la **Figura 4** se incluyen microfotografías de las cenizas obtenidas pasantes #9,5 mm.



**Figura 4 – Microfotografías. (a) mag 300x; (b) mag 1215x; (c) mag 2381x. [8]**

Al observar la morfología de la muestra puede indicarse que resulta muy rugosa y con un alto contenido de poros. Teniendo en su superficie y en forma solapada diferentes capas de material.

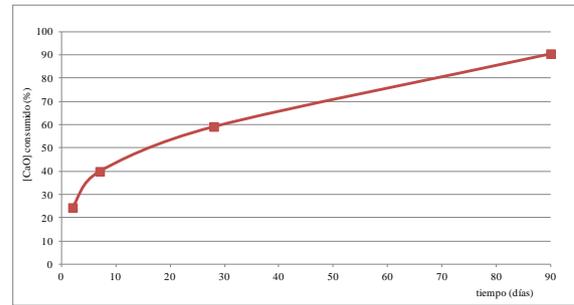
En la **Figura 5** se muestra el difractograma de las cenizas generadas en la calcinación a 875 °C por 105 minutos. Se muestran, además, superpuestos todos los óxidos detectados más el grafito. Las cantidades son simplemente el resultado de dividir el total por el número de compuestos.



**Figura 5 – Difractograma de las cenizas generadas en laboratorio. [6]**

Analizando el difractograma, se puede determinar que la muestra obtenida presenta un elevado grado de amorficidad.

En lo que respecta a la evaluación de la reactividad del material por el método de Cal Fijada, en la **Figura 6** se muestra la evolución del consumo de [CaO] por parte de las cenizas.



**Figura 6 – Resultados ensayo Cal Fijada en muestra de ceniza pasante #75µm**

Los resultados muestran que la ceniza presenta actividad puzolánica, esto se evidencia por el consumo creciente de [CaO] de la solución saturada en contacto con ella.

#### 4. Conclusión

La conclusión principal del análisis químico realizado sobre el material calcinado a 875°C por 105 minutos es que la muestra generada en el laboratorio es similar al residuo que se estima que se producirá cuando la Central Termoelectrónica de Río Turbio entre en funcionamiento.

Del análisis de composición química de las cenizas generadas, es posible indicar que parte de la muestra está constituida por algún tipo de puzolana conformada principalmente por  $Al_2O_3:SiO_2:Fe_2O_3$  de estructura amorfa la cual no es detectable mediante difracción de rayos X pero cuya composición química corresponde a la detectada por la microsonda electrónica.

Respecto de la evaluación del contenido de carbón, a medida que la muestra es más pequeña (en tamaño) el resultado del ensayo de pérdida por calcinación es mayor. En este sentido, es importante destacar que para ser utilizadas como adiciones, las cenizas deben molerse hasta una finura menor que 75µm, por lo tanto esta diferencia en la detección del contenido de carbón debe ser tomada en cuenta para el análisis de la factibilidad de uso de las cenizas como adiciones. Es decir, se debe considerar que la ceniza no supere el límite de 10% del contenido de carbón que establece la norma IRAM 1668:1969 para las finuras empleadas.

Las muestras generadas en la etapa de reproducción de las cenizas de fondo que se obtendrán durante el funcionamiento de la Central presentan actividad puzolánica, esto posibilita su incorporación al cemento como adición mineral, ya que la misma podría clasificarse como una puzolana artificial.

#### REFERENCIAS

- [1] Grupo Isolux Corsán S.A. y Otros – UTE, «Estudio de impacto ambiental Central Termoelectrónica a carbón, Río Turbio, Santa Cruz) Recomendaciones para la disposición final de cenizas.» 2008.
- [2] 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, pp. 1324-1331, 2005.
- [3] A. Giovambattista, **HORMIGÓN: materiales, vida útil y criterios de conformidad y su consideración en el reglamento CIRSOC 201-2005**, Buenos Aires: INTI, 2011.
- [4] Sabir, B.B., Wild, S., Bai, J., «Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review»,» *Cement and Concrete Composites*, vol. 23, n° 6, pp. 441-454, 2001.
- [5] A. M. Rashad, «Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition - A comprehensive overview,» *Construction and Building Materials*, n° 41, pp. 303-318, 2013.
- [6] P. Basu, «Combustion of coal in circulating fluidized-bed boilers: a review,» *Chemical Engineering Science*, n° 54, pp. 5547-5557, 1999.
- [7] L. B. Beltramini, M.F. Carrasco, R. Grether, M. Suarez y A. Guillarducci, «Reciclado de residuos del carbón: aplicación de diseños de experimentos para la obtención y optimización de adiciones minerales,» de,» de I Congreso de Hormigón Premezclado de las Américas 2010, XII Congreso Iberoamericano del hormigón premezclado, IX Congreso Internacional de Tecnología del Hormigón y 18° Reunión Técnica de la Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón, Mar del Plata, 2010.
- [8] 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.
- [9] M. I. SÁNCHEZ de ROJAS, M. FRÍAS, J. RIVERA, M. J. ESCORIHUELA y F. P. MARÍN, «Research about the pozzolanic activity of waste materials from calcined clay,» *MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN*, vol. 51, n° 261, pp. 45-52, 2001.
- [10] R. Bolmaro, «Informe de ensayo,» Rosario, 2012.