

## **RESIDUOS DE UNA CENTRAL TERMOELÉCTRICA COMO ALTERNATIVA PARA LA GENERACIÓN DE CEMENTOS SOSTENIBLES**

*(WASTE FROM THERMOELECTRIC PLANT AS AN ALTERNATIVE FOR THE GENERATION OF SUSTAINABLE CEMENT)*

**Loreley B. Beltramini <sup>(1)</sup> \*, Anabela G. Guillarducci <sup>(1)</sup>, Maria F. Carrasco <sup>(1)</sup>, Rudy O. Grether <sup>(1)</sup>**

(1) Centro de Investigación y Desarrollo para la Construcción y la Vivienda (CECOVI) – Facultad Regional Santa Fe – Universidad Tecnológica Nacional, Argentina

\* cecovi\_materiales@frsf.utn.edu.ar

### **Resumen**

La gran cantidad de desechos dispuestos en vertederos cada año, el empobrecimiento global de recursos naturales y del medio ambiente y la emergencia por las emisiones de dióxido de carbono, son algunas de las motivaciones que impulsan a los investigadores y al mundo industrial para avanzar hacia soluciones sostenibles para el campo de la ingeniería civil. [1]

Una buena alternativa para este planteo es el diseño de Cementos Sostenibles realizando una sustitución parcial de contenido de clínker por residuos no peligrosos. En este sentido, el presente trabajo propone el estudio del empleo de residuos de una Central Termoeléctrica de Lecho Fluidizado como adiciones minerales para el cemento.

A partir de la puesta en funcionamiento de la Central Termoeléctrica ubicada en la provincia de Santa Cruz (Argentina), se estima que se generaran aproximadamente 30 t/h del residuo denominado cenizas de fondo, producto de la calcinación del carbón mineral en bruto en un rango de temperaturas comprendidas entre 850 y 900°C, compuesto principalmente por arcilla calcinada y carbón remanente.

Para el estudio se caracterizaron física, química y mecánicamente las cenizas con diferentes finuras y se evaluaron las propiedades en estado fresco y endurecido de pastas y morteros elaborados con distintos porcentajes de reemplazo del clínker.

### **Abstract**

*The large amount of waste disposed in landfills each year, the global impoverishment of natural resources and the environment and the emergence of carbon dioxide emissions, are some of the motivations that drive research institutes and industrial companies to move towards sustainable solutions for the field of civil engineering. [1]*

*In this context, a good alternative is the design of Sustainable Cements making a partial replacement of clinker content for non-hazardous waste. In this sense, this paper proposes the study of using waste from a Fluidized Bed Thermal Power Plant as mineral admixtures for cement.*

*Since the commissioning of the thermal plant located in Santa Cruz (Argentina), it is estimated that will generate about 30 t/h of waste denominated bottom ash. This residue is the product of the calcinations of coal in a range of included temperatures between 850 and 900 ° C, composed mainly of calcined clay and residual coal.*

*For the study the ashes were characterized physics, chemistry and mechanically. Properties in fresh and hardened pastes and mortars made with different percentages of cement replacement were evaluated.*

## **1. INTRODUCCIÓN**

El diseño de edificios verdes debe comenzar con la elección y el uso de materiales sostenibles con características similares o mejores que los materiales de construcción tradicionales [1].

Los materiales de construcción sostenibles se basan generalmente en el reciclaje de residuos adecuados que, gracias a sus propias características, pueden sustituir parcial y/o totalmente los materiales naturales derivados de los recursos no renovables y que requieren de grandes consumos de energía en los procesos asociados como, la explotación de canteras para obtener materias primas naturales, los tratamientos como la molienda, el lavado y/o el procesamiento tecnológico (por ejemplo, la sinterización a alta temperatura para ladrillos y tejas, el proceso de clinkerización para la producción de cemento, etc.).

La sustitución de clinker con materiales no convencionales derivados de residuos es una ruta atractiva para producir cementos sostenibles [1]. Esto toma relevancia si consideramos que el Cemento Portland Ordinario (CPO), es un material de construcción vital y también un producto estratégico. Tal es nuestra dependencia del CPO que el mundo produce actualmente cerca de 3,6 mil millones de toneladas del material cada año, con una previsión que esta cantidad aumente a más de 5 mil millones de toneladas en 2030. Aunque las cifras varían de país a país, aproximadamente la mitad del CPO en el mundo se utiliza para hacer alrededor de 11 mil millones de toneladas de hormigón al año; el resto se utiliza en los morteros, solados, estuco, revestimientos, estabilización de suelos y otras aplicaciones [2].

Además del gran consumo de materiales no renovables, la industria del cemento, como el resto de la industria de la construcción, se enfrenta a desafíos sin precedentes en materia de recursos de energía y emisiones de CO<sub>2</sub>. A nivel mundial, el costo de la energía está aumentando inexorablemente con fuentes de energía agotándose. Esto tiene impactos trazables sobre el costo de producción de cemento y su precio de mercado [2]. Si bien Argentina no posee aún una reglamentación de impuestos verdes, en algunos países son un costo adicional que se incurre si las emisiones no están controladas, que podría dar lugar a una duplicación en el precio del producto.

Considerando que en Argentina se produjeron 11.891.837 toneladas de cemento en el año 2013 [3] y que por cada tonelada producida se genera en promedio 0,8 ton de CO<sub>2</sub> (g), un reemplazo del 20% significaría una disminución de aproximadamente 7.610.776 ton de CO<sub>2</sub> (g) liberadas al ambiente anualmente.

En este sentido el reemplazo parcial de clínker por un residuo industrial como lo son las cenizas de fondo generadas por centrales termoeléctricas es una buena alternativa para la producción de cementos sostenibles. En esta línea, tomando en cuenta que la central termoeléctrica se ubica en la localidad de Río Turbio (Santa Cruz, Argentina), que se esperan producir aproximadamente 13.500.000 m<sup>3</sup> de cenizas durante el período de operación proyectado para la planta y que, hasta el momento, sólo se ha identificado como alternativa para la disposición de estos residuos el enterramiento y compactación en zonas de sacrificio, resulta necesaria la evaluación de otras alternativas tales como su empleo para la producción de cemento en reemplazo de clínker portland. Es muy importante resaltar que estos residuos generados tendrían una composición relativamente homogénea y estarían disponibles en grandes cantidades para abastecer a la industria cementera [4].

Esta estrategia daría lugar a una fuerte disminución de la eliminación en vertederos, para salvaguardar los recursos naturales no renovables, para preservar el medio ambiente, para ahorrar energía y reducir los costos. Sin embargo, para estar seguros de la eficacia y del éxito de este cambio, es extremadamente importante que todos los requisitos exigidos por las normas técnicas para los materiales tradicionales sean totalmente cumplidos por los no convencionales [1].

Es importante destacar además que la disminución de contenido de clínker puede conducir a una mejora de la durabilidad del cemento cuando se añaden componentes como puzolanas y/o escoria de alto horno. De esta manera, la incorporación de residuos con la naturaleza y la composición química adecuadas, pueden comportarse como constituyentes activos creando cementos sostenibles con mejores propiedades de durabilidad [1].

## **2. MATERIALES Y METODOLOGIA**

Para la evaluación de este nuevo cemento mezcla sostenible, se utilizaron cemento portland sin adiciones (Clínker más yeso identificado como CP0 clase resistente CP40 de acuerdo con la IRAM 50000:2010) y cenizas que fueron molidas hasta alcanzar dos niveles de finura diferentes, el primero correspondiente a pasante tamiz #75µm y el segundo, pasante tamiz #44µm. Los porcentajes en peso de reemplazos trabajados fueron de 10% y 20% de cemento por las diferentes muestras de cenizas.

La caracterización química de las cenizas procesadas en laboratorio se realizó por la técnica de Espectroscopia de Dispersión Electrónica de Rayos X (EDAX) para la determinación de la composición en óxidos (Tabla 1) y Difracción de Rayos X (DRX) para evaluar la cristalinidad de la muestra generada.

La aptitud de las cenizas como puzolanas se evaluó mediante la determinación del cumplimiento de finura, densidad absoluta, índice de actividad puzolánica con cemento portland, requerimiento de agua y pérdida por calcinación establecidos por la normativa nacional IRAM 1668:1968.

Por otra parte, la reactividad del material fue determinada mediante el ensayo de puzolanidad por vía química (EN 196-5:2011) a la edad de 2, 7, 28 y 90 días y mediante el ensayo de cal fijada de acuerdo a la técnica publicada por Frías et al [5].

Para los cementos mezclas, 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).

Respecto del análisis de viabilidad de comercialización de las cenizas generadas por la central para su empleo en la producción de cementos, se estudiaron los destinos argentinos existentes en Santa Cruz (Comodoro Rivadavia), Chubut (Pico Truncado) y Buenos Aires (Olavarría), así como Copiapó de la República de Chile. Para la evaluación de cada uno de estos destinos se analizaron diferentes alternativas de transporte, de acuerdo a los costos asociados y a la disponibilidad de medios (terrestre, ferrocarril, marítimo).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización física y química de las cenizas

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos mediante Espectroscopia de Dispersión Electrónica de Rayos X (EDAX) para la determinación de la composición en óxidos. En la Tabla 2 se detallan las características físicas y químicas de cada uno de los materiales utilizados.

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

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	PPC
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 # 75µm y # 44µm.

	Cemento (CP0)	Cenizas pasante # 75µm	Cenizas pasante # 44µm
Densidad absoluta [g/cm <sup>3</sup> ]	3,17	2,52	2,57
Finura por tamizado húmedo retenido en tamiz #200[%]	0,5	0,3	-
Pérdida por calcinación [%] <sup>1)</sup>	2,4	8,4	11,8

<sup>1)</sup> Determinado por calcinación entre 900°C y 1000°C durante 45 minutos según IRAM 1654:1968

Respecto del análisis de la composición química es importante prestar atención al contenido de SO<sub>3</sub> observado, el cual excede el valor establecido en la normativa. El mismo es proveniente de los gases de combustión (SO<sub>x</sub>) y no de la materia prima original, por lo tanto es un parámetro que podría controlarse cuando la central entre en funcionamiento

De los resultados obtenidos por la técnica de Difracción de Rayos X se pudo determinar que la muestra generada en el laboratorio presenta un elevado grado a amorficidad, sin embargo, se destacan las señales de compuestos cristalinos correspondientes a estructuras de SiO<sub>2</sub>.

Respecto de los resultados de la caracterización física se puede indicar que la muestra pasante #75µm cumple con los requisitos establecidos por normativa IRAM 1668:1968 para el uso de puzolanas como adiciones minerales, mientras que la muestra pasante #44µm excede en un 1,76% el límite de 10% establecido para el parámetro pérdida por calcinación.

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos en el ensayo de Cal Fijada a las diferentes edades para la ceniza con diferente finura. Estos 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 1, existe una diferencia de velocidad de consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  por parte de las distintas finuras, a 28 días la ceniza pasante #75 $\mu\text{m}$  consume solo el 59% del  $\text{Ca(OH)}_2$  de la solución, mientras que la ceniza pasante #44 $\mu\text{m}$  consume el 82%. Esta diferencia de comportamiento se puede deber a la mayor superficie específica en la muestra de menor tamaño de partículas. Al final del ensayo (90 días), ambas cenizas provocan una reducción de  $\text{Ca(OH)}_2$  en la solución mayor al 90 %.

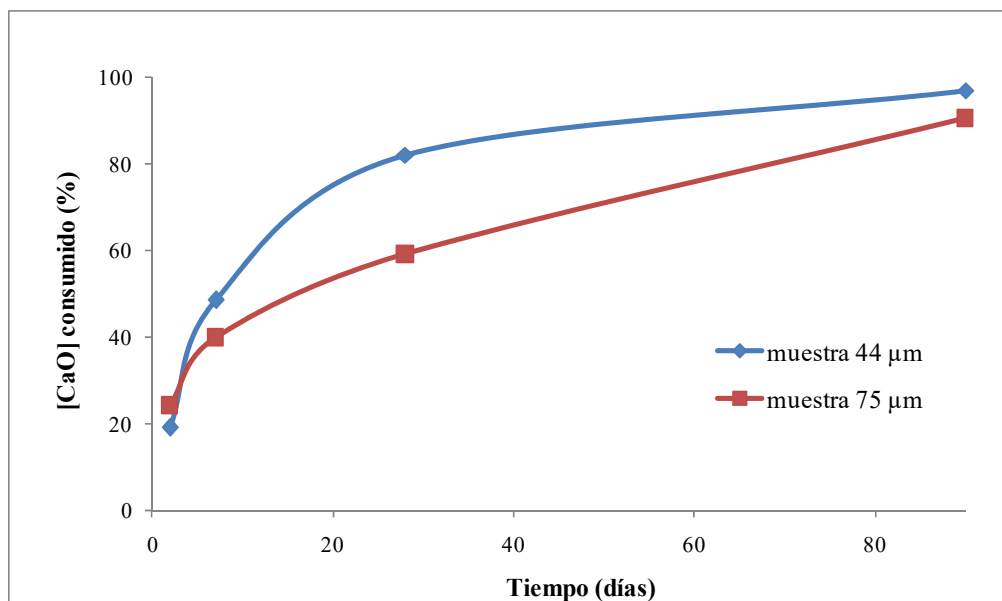


Figura 1: Resultados de los ensayos de Cal Fijada

### 3.2 Caracterización del cemento mezcla

A partir de los resultados de pérdida por calcinación obtenidos para el CP0 y para las cenizas (Tabla 1), se puede estimar que la PPC de los cementos mezclas para todas las finuras y porcentajes de reemplazos evaluados se encuentra por debajo del 9% indicado por la norma IRAM 50000:2010 como límite para cementos puzolánicos.

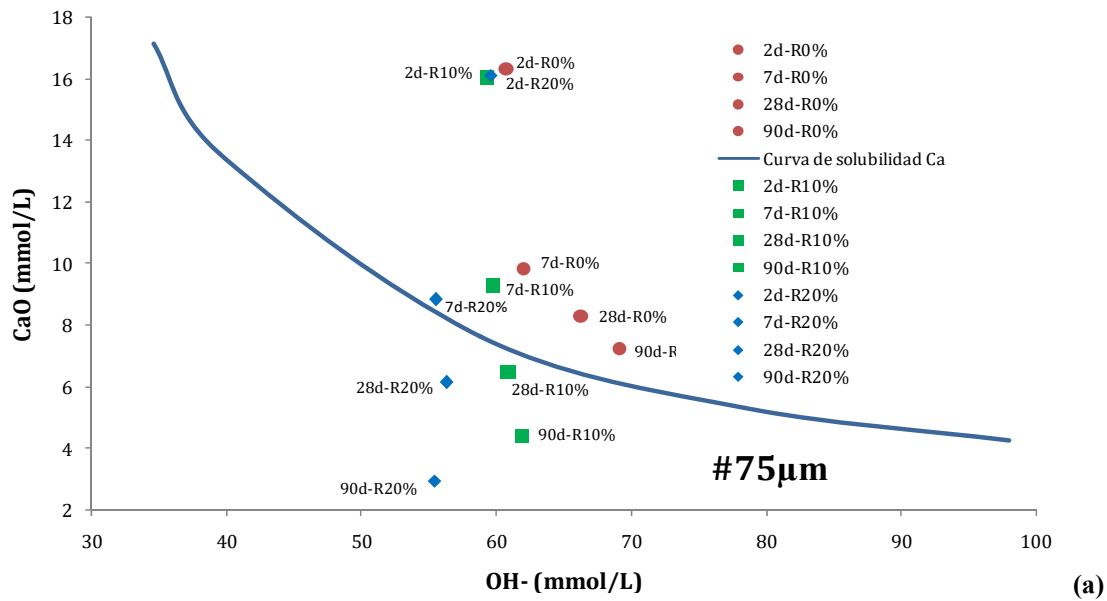
En la Tabla 3 se indica el resultado de la evaluación del índice de actividad puzolánica con cemento portland logrados para las finuras evaluadas. Para el mortero mezcla se utilizó el reemplazo obtenido de la relación de densidades absolutas entre el cemento y la muestra, como lo indica la norma IRAM 1654:1968. En ambos casos, el resultado de resistencia a la compresión es superior al 75 % exigido por esta norma IRAM 1668:1968 a los 28 días de edad.

Tabla 3: Índice de actividad puzolánica con cemento portland.

Muestra	Porcentaje de reemplazo parcial (%) <sup>a</sup>	Resistencia a compresión promedio (MPa)	Índice de actividad puzolánica (%)
Mortero patrón	0	48,5	- / -
Mortero mezcla pasante 75 $\mu\text{m}$	30,0	38,3	78,9
Mortero mezcla pasante 44 $\mu\text{m}$	30,4	40,9	84,4

<sup>a</sup> En función de la relación de densidades del cemento y la muestra según se indica en la norma IRAM1654:1968.

En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos en el ensayo de puzolanidad por vía química a las diferentes edades y para los porcentajes de reemplazo estudiados. Respecto de esta figura es importante indicar que la isoterma de solubilidad del hidróxido de calcio demarca la zona de puzolanidad debajo de ella y la zona de no puzolanidad por encima.



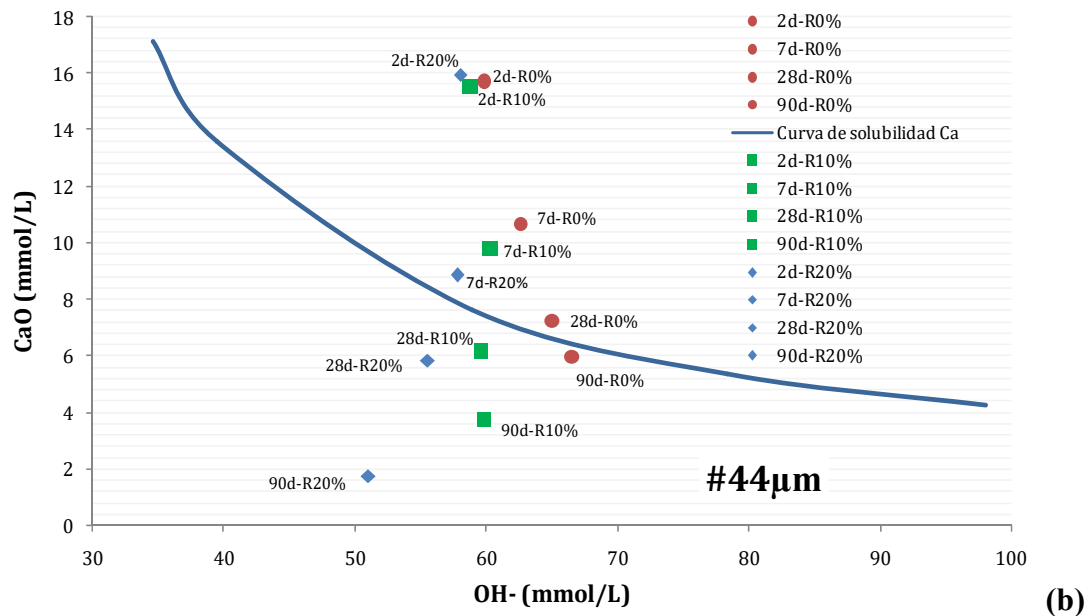


Figura 2: Resultados del ensayo de puzolanicidad por vía química (a) Muestra pasante #75  $\mu\text{m}$ , (b) Muestra pasante #44  $\mu\text{m}$

Como se puede observar en los resultados obtenidos, a 2 días de edad las pastas conteniendo 10 y 20% de cenizas, tanto para muestras # 75 y # 44 $\mu\text{m}$ , 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  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  liberado por la hidratación del cemento en la solución, a medida que se incrementa el porcentaje de reemplazo.

A 28 días estas pastas confirman la actividad puzolánica por cuanto los puntos representativos del gráfico se ubican por debajo de la isoterma de solubilidad. En la gráfica en general, puede verse además, el comportamiento cinético de las muestras a medida que aumentan la edad de curado. Cabe destacar que éstos resultados evidencian concordancia con el comportamiento observado en el ensayo de Cal Fijada (Figura 1).

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 $\mu\text{m}$  como para la ceniza pasante #44 $\mu\text{m}$ , incrementándose este parámetro desde 169 minutos correspondiente al CP0 hasta 205 minutos al incorporar 20% de ceniza pasante #75 $\mu\text{m}$  y hasta 185 minutos para la ceniza pasante #44 $\mu\text{m}$ . En todos los casos, los resultados obtenidos fueron superiores al mínimo establecido por la norma IRAM 50000:2010 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 47,0 g de agua por cada 100 g de cemento al incorporar 20% de cenizas, manteniéndose siempre por debajo del límite de 64,0 g de agua por cada 100 g de cemento exigido por la normativa.

En las Figuras 3 y 4 se muestra la evolución de la resistencia para los cementos con 0, 10 y 20% de incorporación de cenizas de fondo pasante #75 $\mu\text{m}$  y pasante #44 $\mu\text{m}$ , respectivamente.

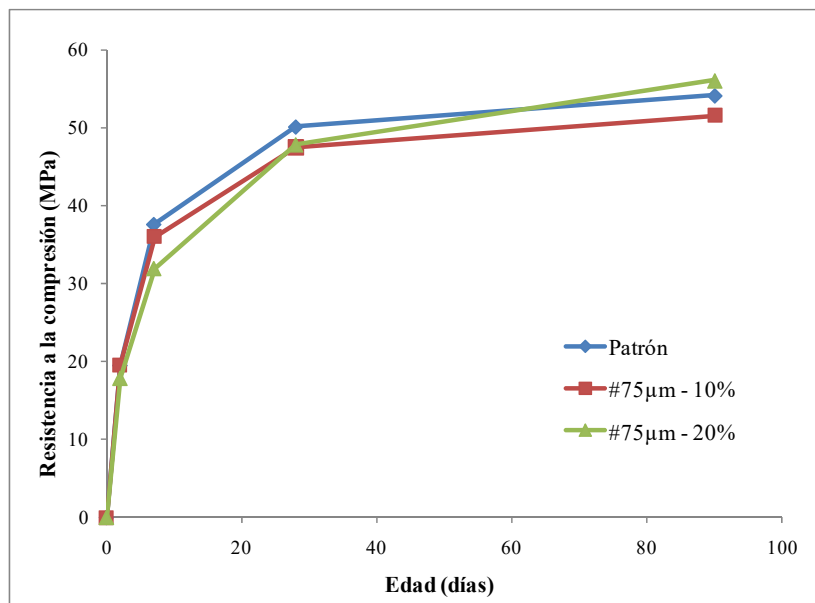


Figura 3: Evolución de la resistencia a la compresión, pasante # 75µm

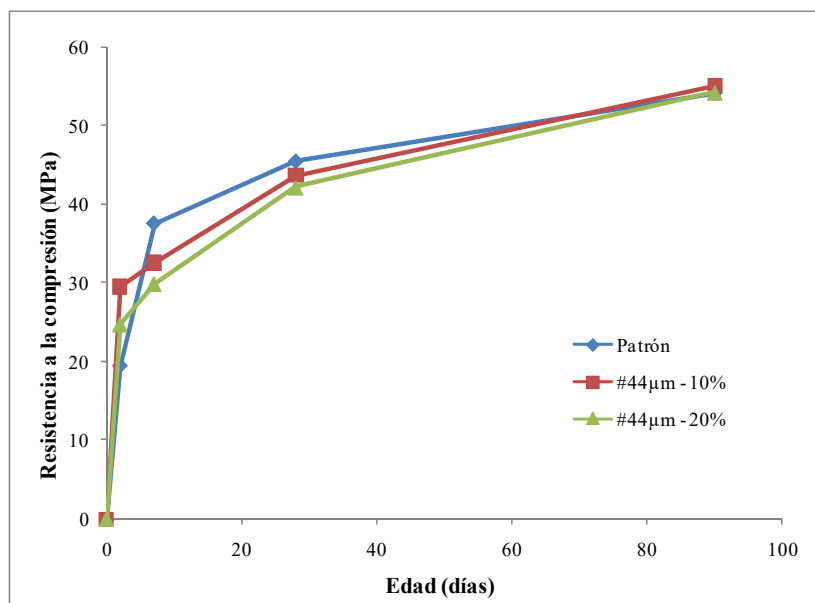


Figura 4: Evolución de la resistencia a la compresión, pasante # 44µm

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 [6]. 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, se incrementa la homogeneidad y se



refina la microestructura por efecto del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  liberado en la hidratación del cemento [7-9] contribuyendo a la elevación de la resistencia mecánica.

Los resultados de la evaluación de contracción por secado se muestran en las Figuras 5 y 6, donde se observa que tanto para la ceniza pasante #75 $\mu\text{m}$  como para la ceniza pasante #44 $\mu\text{m}$  el valor final de contracción por secado se incrementa respecto del patrón. No obstante, estos incrementos resultan del 12% y 4% respecto del valor correspondiente al CP0 para la ceniza pasante #75 $\mu\text{m}$  y ceniza pasante #44 $\mu\text{m}$ , 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  $\mu\text{m}/\text{m}$  establecido por la norma IRAM 50000:2010.

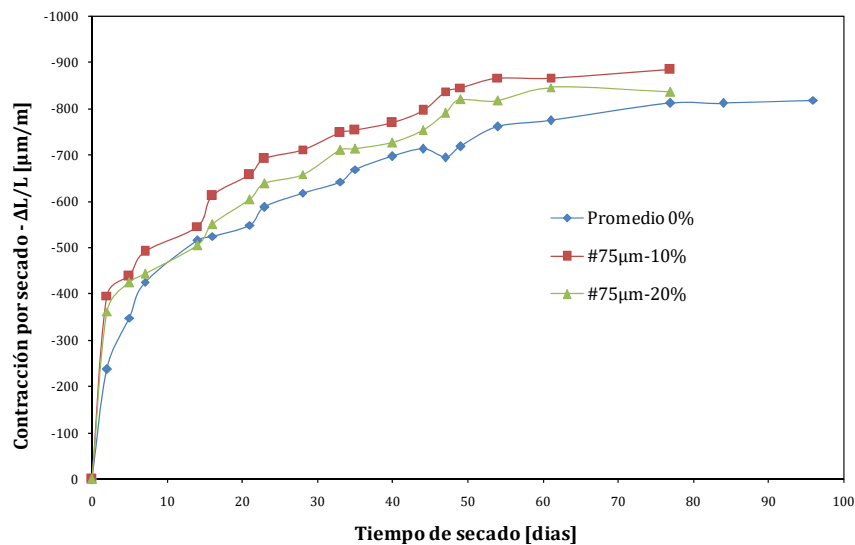


Figura 5: Contracción por secado pasante #75  $\mu\text{m}$

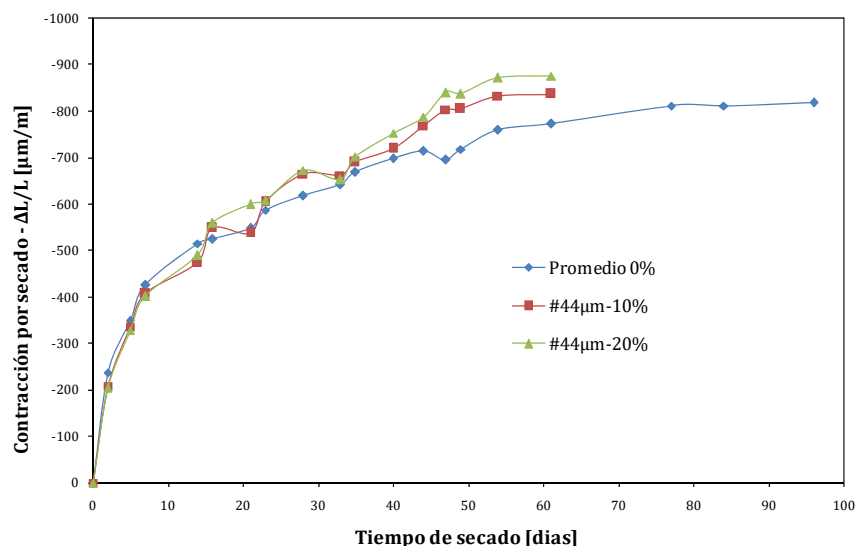


Figura 6: Contracción por secado pasante #44  $\mu\text{m}$

Respecto del análisis de viabilidad de comercialización se puede indicar que, dado que los posibles puntos de consumo de estas cenizas distan de la central entre 900 y 3500 km, corresponde evaluar no solamente el costo de transporte del material sino también la polución que este transporte puede generar. En este sentido y analizando diferentes alternativas de transporte multimodal (terrestre, ferrocarril, marítimo) se observa que el costo de transporte de la ceniza no logra compensar el costo del clinker que reemplaza y que sólo en algunos casos podría equiparar el costo de las puzolanas de mayor precio.

Sin embargo, es importante destacar que en lo que respecta a la polución, de las estimaciones realizadas se observa que la emisión de gases de efecto invernadero (CO<sub>2</sub>) por cada tonelada de ceniza transportada resulta entre 8 a 29 veces inferior (de acuerdo al destino y modalidades de transporte evaluados) a la emisión provocada por la producción de una tonelada de clinker portland [10].

#### **4. CONCLUSIONES**

De acuerdo a los resultados obtenidos en la caracterización física, química y mecánica de las cenizas procesadas en laboratorio y de los cementos mezclas, se puede considerar que:

- Las muestras evaluadas durante el funcionamiento de la Central podrían clasificarse como puzolanas artificiales, posibilitando su incorporación al cemento como adición mineral.
- La evaluación de los cementos mezclas permite indicar que podría realizarse un reemplazo de, al menos, un 20% del cemento por las cenizas estudiadas. No obstante, es importante destacar que son necesarios más estudios para establecer si se pueden realizar reemplazos mayores sin afectación de la evolución de la resistencia de los cementos así como de la durabilidad de los morteros y hormigones que se elaboren a partir de estos materiales.
- De acuerdo a los resultados de la evaluación de la reactividad de las cenizas se puede concluir que al incrementarse la finura se obtiene un mejor comportamiento mecánico y aumenta 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. Sin embargo es importante indicar que si bien finuras mayores redundan en reactividades mayores, debe ser considerado el costo que la molienda implica, evaluando no solo el coste económico sino también el ambiental.
- Los resultados obtenidos en la caracterización mecánica muestran una adecuada evolución de la resistencia de los cementos mezclas.
- Todas estas conclusiones dejan evidencia que la utilización de las cenizas de fondo como reemplazo parcial del cemento constituiría un gran aporte a la sostenibilidad de este emprendimiento energético particularmente en lo referido a la remediación de pasivos ambientales.

#### **REFERENCIAS**

- [1] Bignozzi, M.C., ‘Sustainable cements for green buildings construction’ in ‘International Conference on Green Buildings and Sustainable Cities’(Bologna University, Italy, 2011) 915-921
- [2] Imbabi, M.S., Carrigan, C., McKenna, S., ‘Trends and developments in green cement and concrete technology’, *International Journal of Sustainable Built Environment* **1** (2012) 194-216.

- [3] Asociación de Fabricantes de Cemento Portland, "Datos Estadísticos 2013," AFCP, Buenos Aires, 2013.
- [4] Grupo Isolux Corsán S.A. y Otros – UTE, in 'Estudio de impacto ambiental Central Termoeléctrica a carbón, Río Turbio, Santa Cruz' (Buenos Aires, 2008)
- [5] 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*, **35** (2005) 2137-2142.
- [6] Chengzhi, Z., Ai Qin, W., Mingshu, T., Xiaoyu, L., 'The filling role of pozzolanic material'," *Cement and Concrete Research* **26** (1996) 943-947.
- [7] Roy, M.D., Idorn, G.M., 'Hydration, structure and properties of blast furnace slag cements, mortars and concrete', *ACI Mat J* **6** (1982) 444-457.
- [8] Chern, J., Chan, Y., 'Deformations of concretes made with blast-furnace slag cement and ordinary portland cement', *ACI Mat J* **4** (1989) 372-382.
- [9] Brooks, J., Wainwright, P., Boukendakji, M., 'Influence of slag and replacement level on strength, elasticity, shrinkage and creep of concrete', in 'Proc. 4th International Conference Fly Ash, Slag, Silica Fume and Other Natural Pozzolans', Istanbul (American Concrete Institute, Istanbul, 1992) 1325-1341.
- [10] Bonavetti, V., 'Hormigones con alto contenido de adiciones', in '*Hormigones Especiales*' (Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón, Santa Fe, 2004) 97-141