

Evaluación de un nuevo constituyente del cemento Portland: ceniza de fondo molida



Assessment of a new Portland cement component: ground coal bottom ash

■■■■ Miguel-Ángel Sanjuán¹, Cristina Argiz² y Esperanza Menéndez³

¹ IECA. Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones. Calle José Abascal, 53 - 28003 Madrid. Tfno: +34 914 429166.

² UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID. E.T.S. Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Avda. Profesor Aranguren, s/n, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid. Tfno: +34 913 366720 .

³ CSIC. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja. Calle Serrano Galvache, 4, 28033 Madrid. Tfno: +34 913 020440.

DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/8488> | Recibido: 15/06/2017 • Evaluado: 12/07/2017 • Aceptado: 27/10/2017

ABSTRACT

- Coal bottom ash is produced in electrical power stations as result of the coal combustion. Because coal fly ash and coal bottom ash are formed together in the same boiler, similar chemical and mineralogical composition is expected. The size and shape of these ashes is very different, and then, its effect on the performance must be studied. In order to get a similar grain size to that of the coal fly ash, the coal bottom ash was ground. Cement-based products are the main construction materials which manufacture requires the use of significant natural raw materials and energy. These manufacturing processes result in several types of emissions. In particular, the cement industry is under pressure to reduce CO₂ emissions and some studies have shown different measures to reach CO₂ reduction. For instance, reducing the clinker/cement factor will lead to a clear CO₂ emission reduction. In this work, ground coal bottom ash is investigated to know its viability of being used as a new Portland cement constituent. Then, it is studied from a mechanical and durability point of view to evaluate the potential use of the coal bottom ash as an innovative binder. Ground coal bottom ash and fly ash mortars were more carbonated and exhibited a lower compressive strength than the reference mortars, but similar to each other.
- Keywords:** coal bottom ash, Portland cement, Compressive strength, Durability.

RESUMEN

La ceniza de fondo producida en las centrales termoeléctricas se produce como resultado de la combustión del carbón. Como la ceniza volante y la ceniza de fondo se forman juntas en la misma caldera, es de esperar que tanto la composición química como mineralógica sea similar. Sin embargo, el tamaño y la forma de ambas cenizas son muy diferentes, por tanto, debe de estudiarse su efecto sobre las prestaciones de las cenizas. La ceniza de fondo se molió con objeto de obtener un tamaño de grano similar al de la ceniza volante.

Los productos de base cemento son los principales materiales de construcción, los cuales requieren para su fabricación de la utilización de elevadas cantidades de materias primas naturales y energía. En estos procesos de fabricación se emiten diversos gases. En particular, la industria del cemento está bajo la presión para reducir las emisiones de CO₂ y, en línea con esta tendencia, algunos estudios han presentado diferentes medidas para alcanzar la

reducción de la emisión de CO₂. Por ejemplo, reduciendo el factor de clinker/cemento se reduce la emisión de CO₂. En este trabajo, se investiga la viabilidad de la ceniza de fondo de las centrales térmicas de carbón para ser empleada como un nuevo constituyente de los cementos Portland. Por tanto, se estudió su comportamiento mecánico y durable para evaluar su utilización potencial como un conglomerante innovador. Los morteros de ceniza de fondo molida y de ceniza volante se carbonataban más y presentaban menores resistencias a compresión que los de referencia sin cenizas; por otro lado, estas propiedades eran similares en ambas cenizas.

Palabras clave: cenizas de fondo, cemento Portland, resistencia a compresión, durabilidad.

1. INTRODUCCIÓN

El cemento Portland común es un material de construcción clave, cuya fabricación requiere la utilización de unas cantidades significativas de materias primas naturales y de energía, y además, como resultado del proceso de fabricación se producen varios tipos de emisiones que causan un impacto ambiental que conviene minimizar. La producción mundial de cemento fue de, aproximadamente, 4.0 billones de toneladas en 2016. Esto representa más del 5% de las emisiones totales de CO₂ en la tierra [1]. Hay una serie de medidas para mejorar la reducción de CO₂ que se pueden clasificar como ya existentes y o como emergentes, por un lado, o clasificarse en tres grupos: las del proceso de clinkerización, las de los combustibles y la de la relación clinker/cemento (Fig. 1).

La descarbonatación de las calizas en el proceso de calcinación en el horno de clinker para producir cal, libera unos 500 kg de CO₂ por tonelada de clinker, mientras que en el proceso de combustión se liberan, aproximadamente, 350 kg de CO₂ por tonelada de clinker [2].

Por otro lado, el aumento del factor cemento/clinker tiene un efecto positivo sobre las emisiones de CO₂. Se cree que la reducción del clinker en el cemento es uno de los enfoques más prometedores, por lo que nuevos constituyentes del cemento Portland serían bienvenidos. La reducción del clinker en los cementos Portland ha aumentado de forma continua durante las últimas dos décadas. Sin embargo, todavía hay un gran potencial para alcanzar nuevas metas con objeto de disminuir las emisiones de CO₂. En Europa, se emitieron unos 719 kg de CO₂ por tonelada de cemento en 1990, 695 kg de CO₂ por tonelada de cemento en 2000 y 627 kg de CO₂ por tonelada de cemento en 2013. Por el contrario, en los Estados Unidos se emitieron aproximadamente 737 kg de CO₂ por tonelada

da de cemento durante el mismo período. Esta gran diferencia se debe a que en Europa, la adición va en el cemento Portland y no en el hormigón. En resumen, se necesitan cementos innovadores y más sostenibles. Las propiedades durables del hormigón pueden mejorarse utilizando nuevos cementos sostenibles (hormigón expuesto a ambientes agresivos).

Algunos residuos podrían utilizarse en la producción del cemento como nuevos componentes con el fin de ayudar a reducir las emisiones de CO₂ y evitar su eliminación en los vertederos. Por lo tanto, el uso de cementos con adiciones es una de las principales tendencias con respecto a la estrategia de desarrollo sostenible [3, 4].

En la actualidad, se están utilizando con éxito varios residuos industriales, como la ceniza volante producida en las centrales térmicas de carbón, la escoria granulada de horno alto y el humo de sílice [5]. Siguiendo esta tendencia, en este trabajo se evaluará la utilización de la ceniza de fondo de las centrales térmicas de carbón como un nuevo componente para su uso en cementos de adición [6, 7]. El resultado final será la reducción de las emisiones de CO₂ y la reducción del consumo de energía en el sector industrial del cemento.

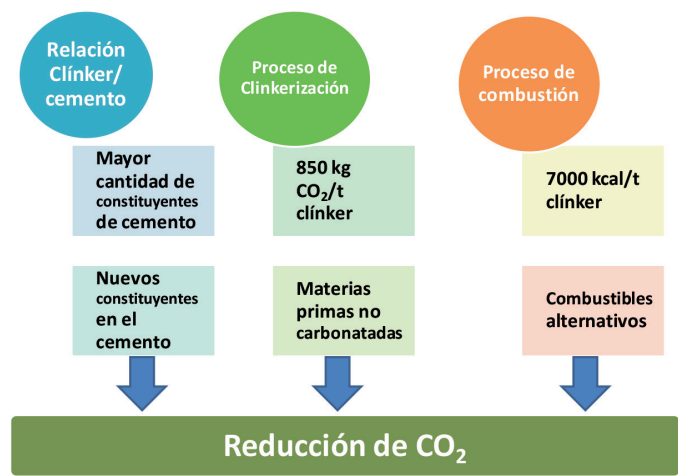


Fig. 1: Algunas medidas para reducir el CO₂ emitido

Los principales residuos de la combustión del carbón son las cenizas volantes y las cenizas de fondo. Ambos tienen propiedades puzolánicas. Las aplicaciones y características de los morteros y hormigones con cenizas volantes de carbón ya han sido ampliamente estudiadas [5]. En resumen, la ceniza volante producida en

las centrales térmicas de carbón se utiliza principalmente como componente del cemento, en hormigón, como árido fino, como material de construcción de sub-bases de carreteras, y para la producción de materiales de construcción ligeros, entre otras aplicaciones en el sector del hormigón [5]. Este artículo se centra en el estudio desarrollado para evaluar el uso potencial de la ceniza de fondo como un nuevo componente del cemento Portland.

Las cenizas de la combustión del carbón no sólo tienen actividad puzolánica sino también un efecto de relleno. Este efecto de relleno en algunos hormigones puede ser más importante que el puzolánico. Por ejemplo, el efecto de la finura de la ceniza volante sobre la resistencia a compresión es bien conocido. Dado que, la ceniza volante molida proporciona una alta resistencia inicial, la ceniza de fondo molida podría ser un material innovador que ayudará a lograr un mortero u hormigón más compacto y denso. Este hecho ha motivado la realización de un proyecto de investigación para estudiar las prestaciones del mortero con ceniza de fondo y compararlo con el mortero con ceniza volante para, posteriormente, evaluar su posible uso como un nuevo componente del cemento Portland. El mencionado estudio lo realizó el Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones (IECA) en cooperación con el Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja" (IETcc).

Este artículo presenta los resultados del proyecto de investigación desarrollado para evaluar el uso potencial de la ceniza de fondo como un nuevo componente del cemento Portland.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. CENIZA DE FONDO, CENIZA VOLANTE Y CEMENTO DE REFERENCIA

Se utilizaron un cemento tipo CEM I 42,5 N según la EN 197-1:2011 y dos cenizas procedentes de la combustión del carbón (de fondo y cenizas volantes), recogidas en la misma central térmica, como materias primas para elaborar los nuevos cementos.

Los cementos elaborados para el presente estudio así como las proporciones en las que se mezclaron las materias primas se eligieron de acuerdo con la EN 197-1:2011. Por lo tanto, el cemento CEM I se reemplazó parcialmente por las cenizas volantes o cenizas de fondo para hacer cementos de adición con proporciones de cemento y ceniza similares a las de los cementos CEM II/A-V, CEM II/B-V y CEM IV/A (V). Las diferentes mezclas de cemento se dan en la Tabla I y la composición química en la Tabla II.

Cemento	Materia prima	Codificación					
		α	β	γ	δ	λ	Ω
CEM I	Ceniza volante	0%					
	Ceniza de fondo	0%					
	Cemento	100%					
CEM II/A-V	Ceniza volante		10%	9%	8%	5%	0%
	Ceniza de fondo		0%	1%	2%	5%	10%
	Cemento		90%	90%	90%	90%	90%
CEM II/B-V	Ceniza volante		25%	22,5%	20%	12,5%	0%
	Ceniza de fondo		0%	2,5%	5%	12,5%	25%
	Cemento		75%	75%	75%	75%	75%
CEM IV/A (V)	Ceniza volante		35%	31,5%	28%	17,5%	0%
	Ceniza de fondo		0%	3,5%	7%	17,5%	35%
	Cemento		65%	65%	65%	65%	65%

Tabla I: Mezclas de ceniza de fondo, ceniza volante y cemento

Oxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Ti ₂ O ₅	P ₂ O ₅	P.C.	IR*	iones cloruro
CEM	20,9	4,3	3,5	62,7	1,9	3,4	0,9	0,25	0,10	3,7	1,04	0,023
CFA	50,5	28,9	4,7	5,0	1,8	0,21	0,8	1,56	0,76	3,6	71,3	0,000
CBA	52,2	27,5	6,0	5,9	1,7	0,13	0,6	1,53	0,74	1,8	75,7	0,001

*Residuo insoluble determinado con el método del Na₂CO₃ (Norma Europea EN 196-2:2013).
Tabla II: Composición química de las materias primas: ceniza de fondo (CBA), ceniza volante (CFA) y cemento CEM %

2.2. MÉTODOS DE ENSAYO

Los morteros se fabricaron utilizando arena normalizada Normasand, de acuerdo con la ISO 679:2009, que es equivalente a la EN 196-1:2016 y agua destilada. La relación cemento/arena era de 1/3 y la relación agua/cemento era de 0,50 en ambos casos. Los morteros se amasaron y compactaron de acuerdo con la EN 196-1:2016 y el molde se mantuvo durante 24 horas en una cámara húmeda a 95,5% RH y T^a=20±2°C. Posteriormente, los morteros fueron desmoldados y curados bajo agua hasta el momento del ensayo.

2.2.1. Resistencia a compresión

El ensayo de resistencia a compresión en morteros se realizó de acuerdo a la norma europea EN 196-1:2016. Se utilizó una prensa modelo IBERTEST-AUTOTEST 200-10-5 wc para realizar el ensayo [6].

2.2.2. Carbonatación natural

En la especificación técnica CEN/TS 12390-10 "Ensayo de hormigón endurecido. Parte 10: Determinación de la resistencia a la carbonatación del hormigón", se describe el método de ensayo frente a la carbonatación natural (Fig. 2). Esta especificación técnica prescribe la medida de la profundidad de carbonatación a los 18 meses después de la exposición, sin embargo, en esta investigación se ha realizado a los 180 y los 360 días [7].



Fig. 2: Lugar para la exposición natural

2.2.3. Resistencia a los sulfates y a la reacción árido-álcali

Los ensayos de la resistencia a los sulfatos y a la reacción árido-álcali se realizaron conforme a las normas americanas ASTM C-1260 y ASTM C-1012, respectivamente [8].

2.2.4. Resistencia al hielo-deshielo

La resistencia al hielo-deshielo se evaluó mediante el procedimiento establecido en la RILEM 176 IDC en 2001 [9].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA CENIZA DE FONDO Y CENIZA VOLANTE

Las propiedades de la ceniza de fondo, ceniza volante y cemento se dan en la Tabla II. La finura Blaine de la ceniza volante es de 3,976 m²/kg. La ceniza de fondo se molió hasta lograr una finura similar a la del cemento Portland común (5-8% de residuo en un tamiz de 45 µm y una superficie específica Blaine de 3,463 m²/kg). La superficie específica Blaine del cemento es de 4,050 m²/kg.

La composición química mayoritaria ambas cenizas está compuesta por CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ como se muestra en la Tabla II. Esta composición química es similar a la de los materiales puzolánicos que se utilizan comúnmente como materiales cementicios suplementarios (SCM) en la fabricación de algunos cementos de adición. Este hecho era de esperar ya que ambas cenizas producidas en las centrales térmicas de carbón, la ceniza volante (CFA) y la ceniza de fondo (CBA), proceden de la misma caldera.

La ceniza de fondo procedente de las centrales térmicas de carbón es más densa que la ceniza volante y presenta una menor pérdida por calcinación (P.C.) de, aproximadamente, 1-2% (Tabla II). Tal pérdida por calcinación (P.C.) se atribuye a las partículas de carbón inquemado.

3.2. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LA CENIZA DE FONDO Y LA CENIZA VOLANTE

En la Fig. 3 se muestra una fotografía SEM de la ceniza de fondo molida y la Fig. 4 de la ceniza volante. La ceniza de fondo molida consiste en granos irregulares, mientras que la ceniza volante tiene una distribución regular de partículas esféricas con superficie lisa (Fig. 4). Dicha forma esférica se produce porque las partículas de las cenizas volantes alcanzan altas temperaturas, y después, la forma esférica se forma por la contracción de la fase líquida. Las diferencias mencionadas en la forma de ambos tipos de cenizas justifican la mayor demanda de agua de los morteros con cenizas de fondo. Con respecto a la puzolanidad, dependerá de la finura de la ceniza y, por lo tanto, de la intensidad de la molienda de la ceniza de fondo.

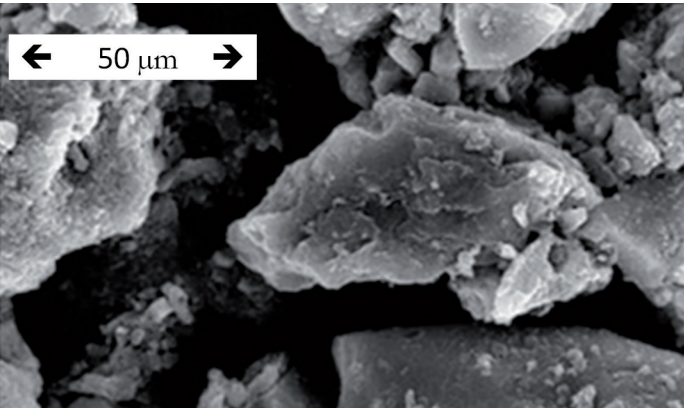


Fig. 3: Imagen SEM de la ceniza de fondo molida

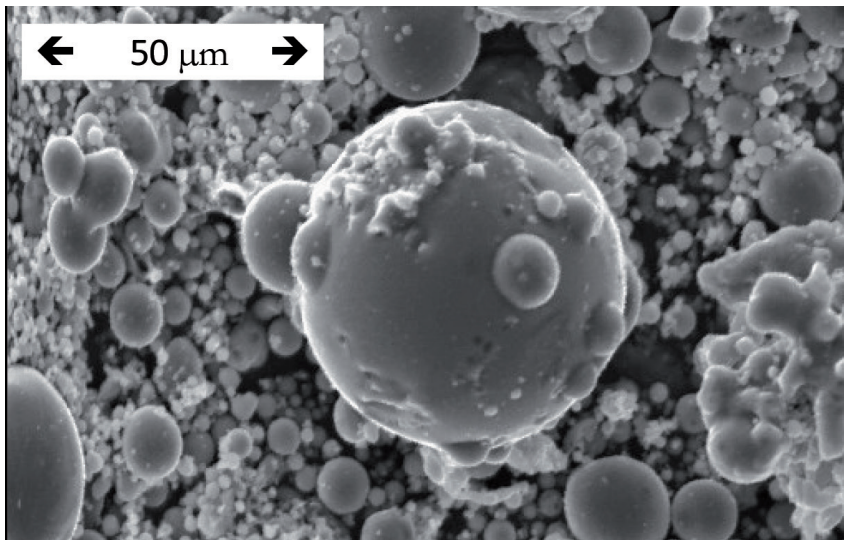


Fig. 4: Imagen SEM de la ceniza volante

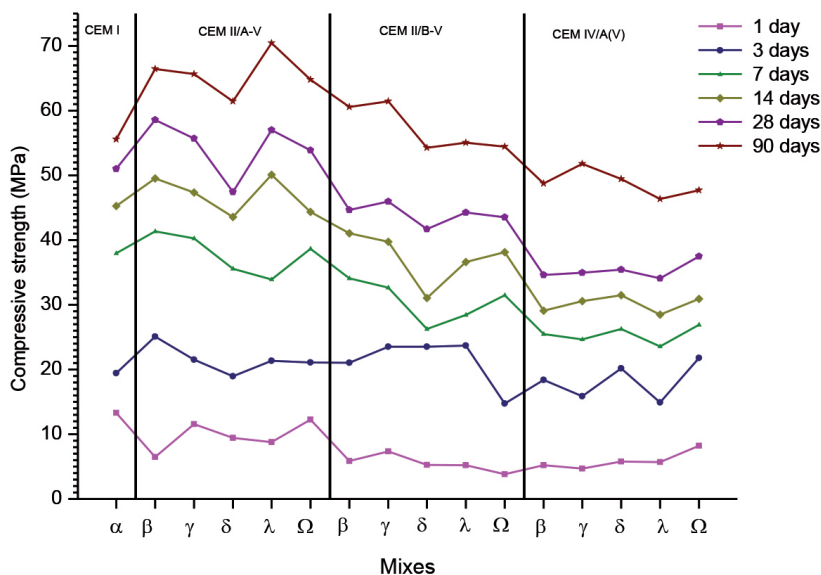


Fig. 5: Resistencia a compresión a 1, 3, 7, 14, 28 y 90 días [2]

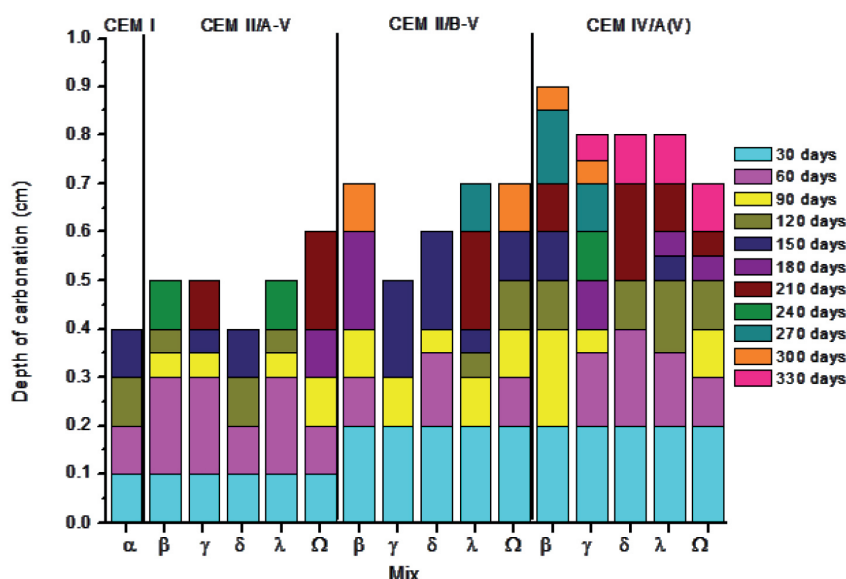


Fig. 5: Profundidad de carbonatación de los morteros a 330 días

3.3. RESISTENCIA A COMPRESIÓN

La Fig. 5 muestra los resultados de resistencia a compresión a 1, 3, 7, 14, 28 y 90 días de los morteros elaborados con cenizas volantes (β) y cenizas de fondo (Ω). De izquierda a derecha, se muestran los cementos con cenizas CEM II/A-V, CEM II/B-V y CEM IV/A (V) en comparación con el CEM I 42.5 N (α) sin ninguna adición.

El resultado del ensayo de la resistencia a compresión se determinó como la media aritmética de seis resultados individuales, obtenidos de seis determinaciones realizadas a las semi-probetas obtenidas de un conjunto de tres prismas, cada resultado ha sido redondeado a 0,1 MPa. Si un resultado individual dentro del conjunto de seis resultados difiere en más de $\pm 10\%$ de la media, este resultado se descartaba y la media aritmética se calculaba con los cinco resultados restantes. Si un resultado dentro de los cinco resultados restantes variaba en más de $\pm 10\%$ de su media, el conjunto de resultados se descartaba.

La ceniza volante y la cenizasde fondo son materiales puzolánicos de acuerdo con la referencia [6]. Dicha actividad puzolánica también puede evidenciarse por los resultados de resistencia mecánica obtenidos [6]. Como se muestra en la Fig. 5, la sustitución parcial o total en cantidades menores a un 10% de las cenizas volantes por cenizas de fondo en el cemento, no implica ningún efecto negativo en la resistencia a compresión. En general, se observa que después de 7 días, la diferencia en la resistencia a compresión es cada vez más pequeña. Y también, después de 14 días, no se encontraron diferencias significativas entre el CEM I 42,5 N (α) y el CEM II/A-V para todas mezclas de la ceniza volante y ceniza de fondo estudiadas (β : 100% ceniza volante; Ω : 100% ceniza de fondo; y mezclas de ellas).

Según la norma europea EN 196-1:2016, los valores de la exactitud del método de la resistencia a compresión, la repetibilidad y la reproducibilidad, expresados como coeficiente de variación son del 2,0% y del 4,0%, respectivamente [6].

En general, considerando la repetibilidad y reproducibilidad del método de ensayo de la resistencia a compresión, después de los análisis realizados con respecto a la resistencia a compresión de los morteros con ceniza volante, cenizas de fondo mezclas de ellas, se puede decir que las diferencias son poco significativas entre ambas cenizas.

3.4. COMPORTAMIENTO DURABLE

Posiblemente, el principal parámetro que afecta al comportamiento durable de los materiales cementicios es la distribución del tamaño de poro. Por lo tanto, se realizaron medidas de porosimetría por intrusión de mercurio (MIP) en morteros a los 90 días (Fig. 6). Se observó una distribución del tamaño de poro más estrecha en los morteros con cenizas que en el mortero de

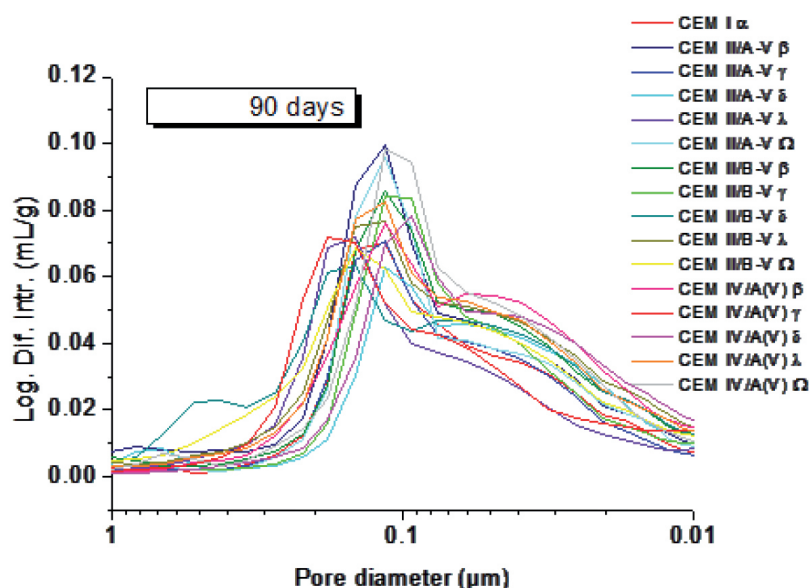


Fig. 6: Porosimetría por intrusión de mercurio (PIM) en morteros a 90 días



Fig. 6: Resultado del ensayo de carbonatación en el mortero de referencia (CEM I α) a 90 días

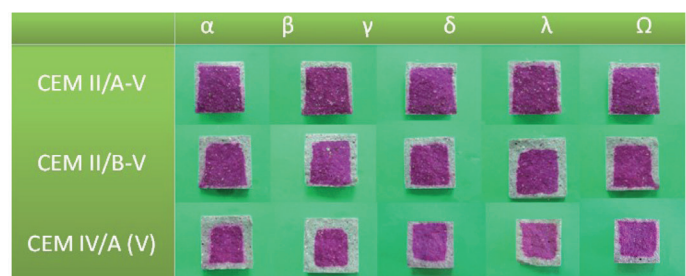


Fig. 7: Resultados de los ensayos de carbonatación en los morteros de cenizas volantes y de fondo a los 90 días

referencia. Sin embargo, no se encontraron diferencias entre la distribución del tamaño de poro de los morteros elaborados con ceniza de fondo o con ceniza volante. Este hecho se observó nuevamente cuando se ensayaron otras propiedades durables.

Por ejemplo, la carbonatación de los morteros con cenizas era más rápida que la del mortero sin cenizas. Sin embargo, la elevada velocidad de carbonatación se observa en ambos tipos de cenizas a la vez (Figuras 5-7).

5. CONCLUSIONES

Se ha presentado la utilización de la ceniza de fondo molida como componente del cemento Portland como una solución innovadora en el campo de los materiales de construcción. La ceniza de fondo es un residuo originado en las centrales térmicas que utilizan carbón junto con la ya conocida ceniza volante.

El presente trabajo muestra que la composición química de la ceniza de fondo es muy similar a la de la ceniza volante, ya que ambas se producen en la misma caldera de la central termoeléctrica. La resistencia a compresión de los morteros fabricados con ceniza volante es comparable a la ceniza de fondo molida. Se deduce que no se encuentran diferencias significativas entre los morteros fabricados con ceniza de fondo, ceniza volante o mezclas de ellas, con respecto a la resistencia a la compresión o a la resistencia a la carbonatación.

Finalmente, se puede concluir que la ceniza de fondo sola o mezclada con la ceniza volante es una nueva materia prima adecuada para la producción de cemento Portland.

REFERENCIAS

- [1] Isabel Galán García. "Estudio de la evolución de la carbonatación en pastas de cemento mediante técnicas termogravimétricas". trabajo de investigación diploma de estudios avanzados. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. 2007.
- [2] Miguel Ángel Sanjuán. Evolución de los cementos de adición en España (años 2000-2005). XVII CEMCO. S12: Reciclado de materiales en el sector de la construcción. IETcc (CSIC). Madrid, 21 de mayo de 2007: 12,45-13,30 horas. ISBN-978-84-7292-363-8, p. 39-49.
- [3] European Parliament, 2008. European Waste Framework Directive. 2008/98/EG.Brussels.
- [4] CEMBUREAU, the European Cement Association. Activity Report 2015. 48p. (2015).
- [5] C. Argiz, E. Menéndez, A. Moragues, M.A. Sanjuán, "Fly ash characteristics of Spanish coal-fired power plants", *Afinidad*, vol. 72, p. 269 – 277, 2015. <http://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/viewFile/305569/395407>
- [6] C. Argiz, E. Menéndez, M.A. Sanjuán, "Effect of mixes made of coal bottom ash and fly ash on the mechanical strength and porosity of Portland cement", *Mater. Construcc.*, vol. 309, p. 49-64, 2013. <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2013.03911>
- [7] C. Argiz, E. Menéndez, A. Moragues, M.A. Sanjuán, "Recent advances in coal bottom ash use as a new common Portland cement constituent", *Structural Engineering International*, vol. 4/2014, pp. 503-508, 2014.
- [8] Argiz, C., Menéndez E., Sanjuán, M.A. and Moragues, A. 2016. Alkali-silica resistance of coal bottom ash mortars, *Proceedings of the Second International Conference on Concrete Sustainability*. Madrid (Spain), p. 350-360.
- [9] E. Menéndez, C. Argiz, M.A. Sanjuán, S.E. Ruiz, "Durable performance of cements with fly ash and bottom ash", in *Proceedings of the Int. Conf. on Sust. Struct. Concr.*, La Plata, Argentina, p. 490-500, 2015.

AGRADECIMIENTO

Los autores desean agradecer al IECA la contribución económica (AU 23-10 Contrato: 'Caracterización fisicoquímica y durable de materiales de base de cemento con subproductos industriales').