

1. Introducción

Tanto el desarrollo industrial y tecnológico, como el crecimiento demográfico, van asociados al incremento de materiales residuales, lo cual confiere una gran importancia a una buena política de tratamiento integral de residuos. Dentro de este contexto, en este trabajo de investigación se ha estudiado la valorización de cenizas con distintas procedencias mediante procesos hidrotermales.

Por un lado se han analizado cenizas de combustión de biomasa forestal (CCBF), que son un residuo de una industria papelera con una producción anual de alrededor de 500 Mt de celulosa de eucalipto. Su combustor de lecho fluidizado es alimentado fundamentalmente de restos de corteza de eucalipto y genera anualmente 14,6 Mt de cenizas y 6,6 Mt de escorias, por lo que se requiere una salida de esos productos respetuosa con el medio ambiente.

Por otro lado, se han considerado cenizas procedentes de la incineración de residuos sólidos urbanos (CIRSU), cuya producción en la Comunidad Europea es del orden de 200 Mt. Teniendo en cuenta el aumento de población del 40% estimado para el año 2015, la cantidad de este tipo de residuos sobrepasará sustancialmente las medidas de control y almacenamiento actualmente vigentes en la Comunidad Europea. Por lo tanto, urge la necesidad de buscar nuevos tratamientos que permitan su re-valorización e incorporación a otros procesos y mercados, así como la eliminación de los vertederos en los que se vienen almacenando en la actualidad.

Exactamente el mismo problema existe con los sub-productos industriales, siendo uno de ellos las cenizas volantes (en adelante CV) procedentes del proceso de combustión del carbón en las centrales térmicas, también analizadas en este estudio. Su producción estimada en el mundo para el año 2015 será de 800 Mt/año, con los problemas de almacenamiento que esta gran producción implicará.

Una de las posibilidades de aprovechamiento de estos residuos es su incorporación a los materiales de construcción, y concretamente al cemento. De hecho, la incorporación de las cenizas volantes a estos materiales ha sido ya ampliamente estudiada y caracterizada. Sin embargo, la utilización de las cenizas de incineradora presenta varios problemas a tener en cuenta, entre los que destacan la expansión provocada por el Al metálico (con liberación de H_2) en el medio alcalino del cemento y su alto contenido en cloruros, no deseables por los problemas de corrosión que provocan en las armaduras metálicas de hormigón armado. Por este motivo, resulta imprescindible realizar un tratamiento previo de este tipo de residuos antes de su incorporación en los materiales de construcción [1-3]. En cuanto a la CCBF, cuenta

con una fracción inorgánica cuyos componentes mayoritarios son los óxidos de silicio y de calcio, principales componentes del cemento, por lo que este residuo resulta atractivo para su empleo en materiales de construcción.

En este trabajo se propone una valorización de los residuos basada en la activación del material mediante un tratamiento hidrotermal (TH), del cual se pueden obtener fases tipo tobermorita, zeolita o gel CSH, entre otras. Estos compuestos resultan de interés como precursores de cementos de baja energía [4,5], como adiciones en sustitución parcial del cemento para mejorar su resistencia a compresión [6, 7] y por sus propiedades de inmovilización de residuos [8].

En términos generales, los procesos hidrotermales engloban la química del agua a elevadas temperaturas y bajo presión para llevar a cabo reacciones de disolución, lixiviación y precipitación. Estos procesos, como alternativa tecnológica, han sido usados como procesos mineralógicos durante décadas. La aplicación comercial más conocida es el proceso de Bayer para la obtención de alúmina, comercializado en 1939. Otras aplicaciones comerciales son la obtención de tamices moleculares (zeolitas), síntesis de rutilo y de polvo de níquel y cobalto. Debido a su versatilidad, los procesos hidrotermales son cada vez más utilizados en procesos mineralógicos, así como en la producción de óxidos inorgánicos avanzados y el reciclaje y reutilización de residuos industriales.

En lo referente a los materiales de construcción, los procesos hidrotermales han sido utilizados durante décadas. Así, por ejemplo, una de las primeras conferencias sobre silicatos cálcicos obtenidos por autoclave, que dio un importante impulso a esta área, fue impartida en Inglaterra en 1965 [9] y se centró en los productos cal-arcilla sometidos a un proceso largo de autoclave. Posteriormente, D. M. Roy y A. M. Jonhson [10] y H. F. W. Taylor y D. M. Roy [11] han discutido extensamente el equilibrio de formación y la estabilidad de varios silicatos cálcicos hidratados obtenidos a altas temperaturas y presiones.

Ante los problemas medioambientales y energéticos que la fabricación del clinker de cemento Portland tradicional crea, como son la gran cantidad de emisión de CO_2 a la atmósfera, el empleo de las materias primas (calizas y arcilla) y las altas temperaturas (1400°C - 1500°C) [12], están apareciendo nuevos tipos de cementos obtenidos por procesos respetuosos con el medio ambiente y energéticamente eficaces, que suponen una alternativa de desarrollo sostenible para la industria del cemento y hormigón. Dentro de este contexto W. Jiang y D. M. Roy [13] fueron en 1992 pioneros en la síntesis del denominado cemento belítico de baja energía (en adelante CBCV) por tratamiento hidrotermal de ceniza volante. En el proceso que propusieron se parte de una mezcla de ceniza volante de bajo contenido en cal (en adelante CV tipo F) y cal comercial con una relación Ca/Si de 2, y tras un tratamiento hidrotermal durante 4 horas a 200°C se obtienen las fases hidratadas precursoras del cemento. Tras este proceso se somete el material a un calentamiento controlado desde 500°C a 900°C obteniendo un material cementicio por deshidratación.

Los cementos belíticos tradicionales están constituidos fundamentalmente por la variedad estructural β del silicato bicálcico [belita - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($\beta\text{-C}_2\text{S}$)], obtenida por mezclas de CaCO_3 y arcilla calentadas hasta 1350°C . Este tipo de cemento tiene unas propiedades diferenciadas del cemento Portland ordinario, necesarias para determinadas aplicaciones. En primer lugar presenta una cinética de hidratación más lenta, por lo que el calor que libera lo hace de una forma más gradual, evitándose problemas de retracción; esta característica lo hace idóneo para la fabricación de

grandes bloques de hormigón en masa, como es el caso de las presas. En segundo lugar, es un cemento más estable microestructuralmente que el cemento Portland frente a procesos agresivos que transcurren en medios altamente alcalinos.

Goñi y col. [14-22] adoptaron la metodología de Jang y Roy para el caso de CV tipo F españolas. Los cementos obtenidos alcanzaron valores de resistencia compresión a los 28 días de 30 MPa. A raíz de estas investigaciones, Goñi y col. [14, 23-26] sintetizaron cemento belítico empleando la misma tecnología de tratamiento hidrotermal y con cenizas procedentes de la incineración de residuos sólidos urbanos (CIRSU en adelante) como materia prima secundaria. Como resultado propusieron un proceso con importantes mejoras energéticas y medioambientales, aunque con la recomendación de profundizar en algunos aspectos relacionados con la heterogeneidad de la materia prima de partida, la alta demanda de agua, la necesidad de normativa específica y de estudios de durabilidad.

La investigación, cuyo resultado se presenta en este trabajo, se centra en la valorización de residuos mediante procesos hidrotermales que proporcionen fases cementantes y compuestos zeolíticos capaces de comportarse como adición puzolánica y/o inmovilizar elementos tóxicos.

El cemento Portland se emplea masivamente a nivel mundial como inmovilizador de residuos tóxicos, peligrosos y radioactivos. Esta aplicación se basa en el hecho de que las fases del clinker de cemento Portland tradicional y de algunas de las fases formadas durante su hidratación, pueden intercalar iones en sus redes cristalinas, o bien formar soluciones sólidas con otras fases de mayor solubilidad. La posibilidad de extender estas propiedades del cemento Portland a residuos industriales, constituye una herramienta del conocimiento novedosa y de gran interés, ya que «un residuo inmovilizaría a otro residuo» alcanzando un alto grado de eficacia en la gestión [8].

Algunas de las fases con mayor capacidad para la inmovilización de iones son las zeolitas y los compuestos tipo tobermorita ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{H}_2\text{O}_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [27], debido a su estructura laminar.

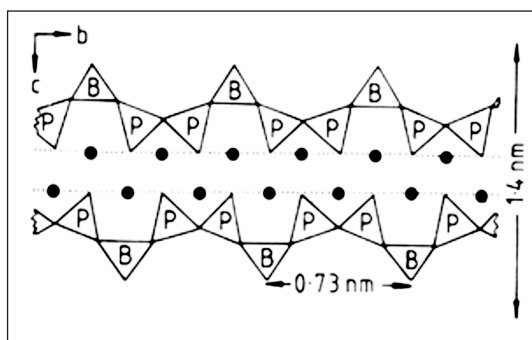


Figura 1. Estructura de la tobermorita.

La Figura 1 muestra la estructura de la tobermorita, en la que B y P son tetraedros de SiO_4 , unos haciendo de puente mientras que los otros están pareados. Los puntos son átomos de Ca, y en el espacio interlamilar hay moléculas de agua y algunos átomos de Ca adicionales. Esta estructura laminar favorece la posibilidad de intercambio iónico, llevándose a cabo por dos mecanismos:

- Intercambio iónico en las posiciones interlaminares.
- Sustitución en las láminas por átomos de Ca o Si, o bien ocupando vacantes.

Existe un gran número de trabajos de investigación sobre la obtención de fases tipo tobermorita por tratamiento hidrotermal para su posterior utilización en la inmovilización de diferentes elementos. Concretamente, Miyake y col. [28] sintetizaron tobermoritas, donde el Si era sustituido en un caso por Al+Na, y en otro por Al+K, y vieron su capacidad para el intercambio con Cs^+ . La conclusión que obtuvieron fue que las tobermoritas sustituidas presentan una alta selectividad por el Cs^+ , lo que se puede utilizar para la separación de ^{137}Cs en residuos nucleares.

Brown y col. [29,30] sintetizaron tobermorita por tratamiento hidrotermal de CV. Partieron de dos tipos de cenizas, una de alto contenido en cal (en adelante CV tipo C) y otra de bajo contenido en cal (CV tipo F) y ajustaron las composiciones con cal y sílice comercial para que tuvieran el mismo contenido. Sometieron las muestras al tratamiento en agua y en NaOH, para demostrar que el proceso se acelera en presencia de altas concentraciones de hidróxido sódico. Además realizaron un barrido de concentraciones, tiempos y temperaturas para ver la formación de tobermorita en función de estos parámetros.

En una segunda parte de su investigación estudiaron la selectividad en el intercambio de Cs y Sr de las tobermoritas sintetizadas por tratamiento hidrotermal a partir de cenizas volantes. Los resultados que obtuvieron fueron bastante sorprendentes, debido a que los iones tóxicos se inmovilizaban mejor en las tobermoritas sintetizadas a partir de cenizas volantes que en las sintetizadas a partir de óxidos puros, debido a las impurezas o reacciones incompletas que pudieran suceder en las obtenidas a partir de cenizas volantes. También pudieron concluir que las tobermoritas parcialmente sustituidas por Al eran más selectivas con el Cs y el Sr debido a su espacio interlaminar.

En cuanto al interés de la obtención de zeolitas mediante el tratamiento hidrotermal de CV es evidente, debido a que el intercambio iónico se considera como una propiedad intrínseca a estos materiales. El intercambio se lleva a cabo por la sustitución de átomos tetravalentes de Al de la zeolita, lo que produce una carga negativa en la estructura que se compensa con cationes fuera de ella. Estos cationes son intercambiables, de ahí la propiedad intrínseca de intercambio iónico, que también es una manifestación de su estructura cristalina microporosa, pues las dimensiones de sus cavidades y de los cationes que se intercambian determinan el curso del proceso.

Amrhein y col. [31] estudiaron las síntesis y propiedades de zeolitas obtenidas a partir de CV. Concluyeron que la síntesis debe llevarse a cabo a alta temperatura en presencia de una base fuerte ($>0,5 \text{ M}$) durante un largo período de tiempo. Modificando cada una de las variables obtuvieron diferentes zeolitas y también concluyeron que no se forman zeolitas con el tratamiento en NH_4OH , o con mezclas de HF, NH_4F , KF o NH_4HF_2 .

Querol y col. trabajaron amplia y profundamente en la síntesis y aplicaciones de zeolitas a partir de CV por vía hidrotermal. En 1997 [32] publicaron una investigación en la que estudiaron detalladamente los procesos de activación, las condiciones para una eficiencia máxima en la síntesis, la optimización de las condiciones para una síntesis monomineral y los diferentes rendimientos en función de la CV empleada. En 2000, Querol y col., llevaron esta síntesis de zeolitas a partir de CV a escala de planta piloto [33]. Los resultados obtenidos a escala de laboratorio resultaron altamente reproducibles en planta piloto, aunque la optimización en el rendimiento de la síntesis debe ser específica para cada CV debido a las diferencias en su composición

química y mineralógica. Las zeolitas obtenidas se aplicaron a un proceso de purificación de aguas ácidas procedentes de minas. Los resultados demostraron que el material zeolítico puede ser utilizado para la eliminación de metales pesados en el proceso de purificación del agua.

Brown y col. [34] también llevaron a cabo investigaciones en la obtención de zeolitas a partir de CV así como de su capacidad para el intercambio iónico. Los resultados obtenidos coinciden con todos los expuestos anteriormente, pero añadiendo una pequeña especificación en cuanto a la mayor capacidad para el intercambio catiónico del material si tras su tratamiento hidrotermal de síntesis se lava con agua desionizada.

Querol y col. [35] compararon el método hidrotermal convencional con un tratamiento asistido por microondas. Las conclusiones fueron que los rendimientos y las zeolitas obtenidas eran muy similares, pero el tiempo de activación necesaria disminuye drásticamente en el proceso asistido por microondas. De esta forma, la aplicación industrial del proceso de síntesis se vería favorecido por el método asistido por microondas.

La mayoría de las investigaciones descritas anteriormente utilizan como material de partida CV, por lo que para este residuo se puede considerar bastante establecido el proceso, así como los resultados a obtener. Para el caso de la CIRSU, Miyake y col. [36,37] llevaron a cabo la síntesis de tobermorita partiendo de este tipo de residuos con un tratamiento hidrotermal en NaOH. Una vez optimizado el proceso de síntesis, las cenizas tratadas hidrotermalmente en NaOH demostraron una capacidad de inmovilización de Cs y NH_4^+ que no mostraban previamente. El inconveniente del proceso descrito por los autores es la necesidad de un pre-tratamiento de las cenizas sin el cual los resultados obtenidos no son reproducibles.

Por último, no se encontraron antecedentes en la bibliografía sobre tratamiento hidrotermal en el caso de las cenizas CCBF. Sin embargo, se encontraron varias investigaciones relativas a la incorporación de cenizas procedentes de biomasa forestal como sustituto parcial de cemento [38-42]. Elinwa y col. [38] utilizaron ceniza de serrín para la producción de hormigón autocompactante. Para ello realizaron sustituciones de 5%, 10%, 15% y 20%, obteniendo mejores resistencias mecánicas (incluso mayores que el cemento de referencia) con el 10% de sustitución. Rajamma y col. [41] utilizaron dos cenizas, de una central térmica de biomasa dedicada a la producción de electricidad y otra de una planta de co-generación de biomasa a partir de la industria de papel, para sustituciones de cemento por ceniza del 10%, 20% y 30% en peso. Obtuvieron mejores resultados en cuanto a resistencias mecánicas, superando al cemento de referencia, con el 10% de sustitución por cenizas obtenidas de la producción de electricidad. Por lo que se describe en las investigaciones, las cenizas de biomasa resultan potencialmente útiles para su incorporación en los materiales de construcción como sustituto parcial del cemento.