



Valorización de chamota residual derivada de la producción de ladrillos de construcción cerámicos para el desarrollo de un nuevo tipo de clínker de cemento belítico

Sergio Martínez-Martínez^{1,3}, Dolores Eliche-Quesada², Luis Pérez-Villarejo¹, G. N. Angelopoulos⁴, Pedro J. Sánchez-Soto⁵

¹Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales, Campus Científico Tecnológico de Linares, Universidad de Jaén, Cinturón Sur, s/n, 23700-Linares (Jaén).

²Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales, Escuela Politécnica Superior de Jaén, Universidad de Jaén, Campus "Las Lagunillas", 23071-Jaén.

³INSTITUTO DE INNOVACIÓN, CIENCIA Y EMPRESA, S.L., Carretera de Madrid, km 332, nº 13, Centro Tecnológico Nuevo Jaén, 1ª Planta, 23009-Jaén.

⁴Laboratory of Materials and Metallurgy, Department of Chemical Engineering, University of Patras, Rio, 26500, Greece.

⁵Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro mixto Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)-Universidad de Sevilla (US), edificio cicCartuja, c/Américo Vespucio 49, 41092-Sevilla.

Resumen

La finalidad de esta investigación es la valorización de chamota procedente de la fabricación de ladrillos cerámicos en la elaboración de clínker de cemento belítico.

La industria de fabricación de cemento genera una serie de problemas medioambientales como son el agotamiento de los recursos de materias primas utilizadas, la alta demanda energética, las emisiones a la atmósfera producidas principalmente por las reacciones físicas y químicas de las materias primas y, secundariamente, por la combustión de combustibles fósiles, y los costes asociados al proceso de producción (el 30 – 40% del coste total de producción se debe al factor energético). Debido a estos problemas es necesario impulsar la investigación en nuevos materiales cementantes, mejorar el proceso de fabricación, así como la utilización de residuos y subproductos procedentes de otras industrias. En España, mediante la Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados, se insta a las industrias a la reutilización y valorización de los residuos para reducir el consumo de energía y de materias primas básicas, así como a la eliminación final de los residuos.

Por otra parte, la industria de fabricación de elementos de cerámica estructural genera una serie de piezas que pueden presentar defectos y roturas. Si estos elementos cerámicos se llevan a tamaño de partícula pequeño (chamota), se pueden utilizar como incorporación a las materias primas utilizadas en la elaboración del clínker, produciéndose de esta forma un importante ahorro en materias primas.

Para el estudio de las nuevas formulaciones de clínker se ha procedido a realizar en primer lugar una caracterización de las materias primas y de la chamota, procediendo en



función de los resultados obtenidos a la formulación de diferentes dosificaciones de clínker, incluyendo en cada una de ellas diferentes % de chamota.

Además de la adición de chamota, la particularidad que van a tener las diferentes dosificaciones estudiadas será la baja temperatura de clinkerización, 1250°C, obteniendo de esta forma un clínker de cemento con alto contenido en belita. Esta temperatura de fabricación del cemento belítico conlleva asociada una importante disminución de los gases de efecto invernadero producidos, ya que no es necesario emplear tanta cantidad de combustibles fósiles para llegar a los 1400 – 1500°C que necesita el cemento Portland con alto contenido en alita.

Palabras clave: clínker; belítico; chamota; residuos; valorización

1. Introducción

La transición hacia una economía que haga uso de una forma más eficiente de las materias primas y de las fuentes de energía existentes así como que disminuya de forma importante su dependencia del carbono y que, paso a paso, se transforme en una economía circular, es uno de los grandes desafíos de la primera mitad del siglo XXI.

En cuanto a los residuos y subproductos industriales, el desafío estriba en la incorporación eficiente de los mismos en nuevos procesos productivos y, a ser posible, conseguir en un futuro no muy lejano el objetivo de cero residuos, dando lugar a materiales con un ciclo de vida más amplio.

Entre las ventajas que ofrece la producción de clínker de cemento rico en fase belita está que ofrece resistencias mecánicas a elevadas edades superiores a las que desempeña el cemento Portland, que durante la hidratación del mismo el calor generado por C_2S es menor que el generado por C_3S , lo que permite tener algunas aplicaciones específicas, además la producción de bajas cantidades de $Ca(OH)_2$ durante la hidratación de C_2S , el cual es susceptible de ser atacado por sulfatos y carbonatos, así como la gran cantidad de gel CSH generado durante, proporcionan un bajo volumen de porosidad si se le compara con la hidratación de C_3S , lo que confiere beneficios extra a este tipo de cementos [1]. En cuanto a las desventajas de este tipo de cementos respecto de los Portland se encuentra su baja facilidad de molienda y reactividad, ambas debidas a la belita.

A pesar de que en los últimos 30 años se ha producido un gran número de tipos de cemento más verdes como alternativa al cemento Portland, estos han tenido una aplicación limitada en construcción [2].

Una de las aproximaciones para reducir las emisiones de CO_2 emitidas a la atmósfera consiste en reducir la cantidad de materias primas consumidas, como es el caso de la caliza, que al descarboxarse libera este gas, por lo que reduciendo la cantidad empleada o bien cambiando la composición química del cemento contribuimos a este fin [3]. Otra de las aproximaciones consiste en reducir el porcentaje de silicato tricálcico o alita en la fase de diseño de clínker e incrementando la cantidad de silicato bicálcico o belita, lo que hace que disminuya el requerimiento energético en la formación del mismo ya que necesita una menor temperatura para formarse. Concretamente, el requerimiento teórico de calor del cemento belítico es de 1337 kJ/kg, notablemente más bajo que el del cemento Portland, el cual requiere 1756 kJ/kg [4].



La chamota es un residuo sólido producido durante la fabricación de ladrillos cerámicos que simplemente se retira a vertedero. Se han hecho algunas experiencias para reutilizarlo en la fabricación de nuevos materiales cementantes llamados geopolímeros [5].

2. Experimental

2.1. Materiales

La chamota empleada ha sido suministrada con diversos tamaños granulométricos, tal y como se genera el residuo en el proceso de producción de los ladrillos cerámicos, por lo que ha sido necesario realizar un proceso de molienda y homogenización de la misma a tamaño de partícula inferior a 100 μm .



Figura 1. Chamota en proceso de clasificación inicial.

La caliza ha sido suministrada por la empresa ARIDOS ANAYA, S.L., situada en la localidad de Castellar (Jaén, España). En el caso de la arcilla (roja, rubia y negra), esta proviene de la zona de Bailén (Jaén). Ambas materias primas han necesitado de proceso de molienda y tamizado a tamaño de partícula inferior a 100 μm .



Figura 2. Caliza de ARIDOS ANAYA, S.L.



Figura 3. Arcilla utilizada de la zona de Bailén (Jaén).

2.2. Caracterización de las materias primas

Aplicando diferentes técnicas instrumentales se han caracterizado las materias primas utilizadas: arcilla, chamota y caliza. De forma abreviada sus características son las siguientes:

- La composición mineralógica fue estudiada por difracción de rayos X (DRX). Las materias primas fueron molturadas en un molino planetario Retsch RS 300 XL. El difractómetro usado fue un X'PERT PRO de PANalytical a 36 kV y 26 mA con un filtro de Ni radiación CuK (α) y un monocromador de grafito. El rango 2θ usado fue entre 3 y 70°, tamaño de paso a 0.03° (2θ), velocidad de escaneo de 0.05/240 (2θ /s) y el tiempo de cómputo a 240 s. La rendija de divergencia fue de 1/2 ($^\circ\theta$) y el antiscatter fue de 1/4 ($^\circ 2\theta$) con un detector X'Celerator.
- La composición química fue determinada por análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) usando usando un Philips Magix Pro XRF modelo PW-2440.



2.3. Obtención y caracterización de los materiales obtenidos

De acuerdo a las ecuaciones modificadas de Bogue y a los límites impuestos por los módulos de alúmina (AM), sílice (SM) y del factor de saturación de cal (LSF) se diseñaron cuatro mezclas de clínker de cemento con adiciones de chamota desde 0% hasta un máximo de 16%. Los porcentajes de materias primas empleadas, así como los porcentajes de las cuatro fases mineralógicas principales predichas por las ecuaciones modificadas de Boque se encuentran en la tabla 1.

Tabla 1. Dosificaciones clínker a estudiar.

	M0	M1	M2	M3	M4
Caliza (%)	75	76	76	76	76
Arcilla (%)	25	20	16	12	7.5
Chamota (%)	0	4	8	12	16.5
C₃S (%)	58.95	62.17	54.18	46.28	37.48
C₂S (%)	24.36	20.07	26.43	32.73	39.73
C₄AF (%)	6.26	6.78	7.51	8.23	9.03
C₃A (%)	10.76	11.31	12.18	13.04	14.00

Las fórmulas de Bogue usadas para el cálculo de la tabla 1 son:

$$C3S = 4.0710 \cdot CaO - 7.6024 \cdot SiO2 - 1.4297 \cdot Fe2O3 - 6.7187 \cdot Al2O3$$

$$C2S = 8.6024 \cdot SiO2 + 1.0785 \cdot Fe2O3 + 5.0683 \cdot Al2O3 - 3.0710 \cdot CaO$$

$$C3A = 2.6504 \cdot Al2O3 - 1.6920 \cdot Fe2O3$$

$$C4AF = 3.0432 \cdot Fe2O3$$

Y las ecuaciones utilizadas para el cálculo de los índices de calidad, Factor de Saturación en Cal (LSF), Módulo de Alúmina (AM) y Módulo de Silicatos (SM), son las siguientes:

$$LSF = (100 \cdot CaO) / (2.8 \cdot SiO2 + 1.18 \cdot Al2O3 + 0.65 \cdot Fe2O3)$$

$$AM = Al2O3 / Fe2O3$$

$$SM = SiO2 / (Al2O3 + Fe2O3)$$

3. Resultados y discusión



Tabla 2. Resultados análisis FRX materias primas y chamota.

	Caliza	Arcilla	Chamota
SiO₂ (%)	1.15	55.82	59.77
Al₂O₃ (%)	0.40	12.13	20.10
Fe₂O₃ (%)	0.09	4.83	8.74
TiO₂ (%)	0.01	0.83	0.89
CaO (%)	53.72	9.21	1.73
MgO (%)	0.30	1.49	2.27
Na₂O (%)	0.03	0.49	0.22
K₂O (%)	0.18	2.78	4.99
L.O.I. (%)	43.06	10.55	0.67
TOTAL (%)	98.94	98.13	99.38

La caliza contiene como mayor componente el óxido de calcio como se puede apreciar también en la fluorescencia de rayos X de la misma (ver figura 5), en la arcilla destacan sobre todo los óxidos de Si, Al, Ca, Fe y K y finalmente la chamota se encuentra compuesta sobre todo de silicio y aluminio.

El difractograma de la arcilla (figura 6) demuestra que el cuarzo es el principal componente y la illita y la caolinita son los minerales arcillosos principales, con menor cantidad de calcita y feldespatos. En la figura 7, en la DRX de la chamota, se identificaron tres minerales como el cuarzo, la hematites y la hercinita.

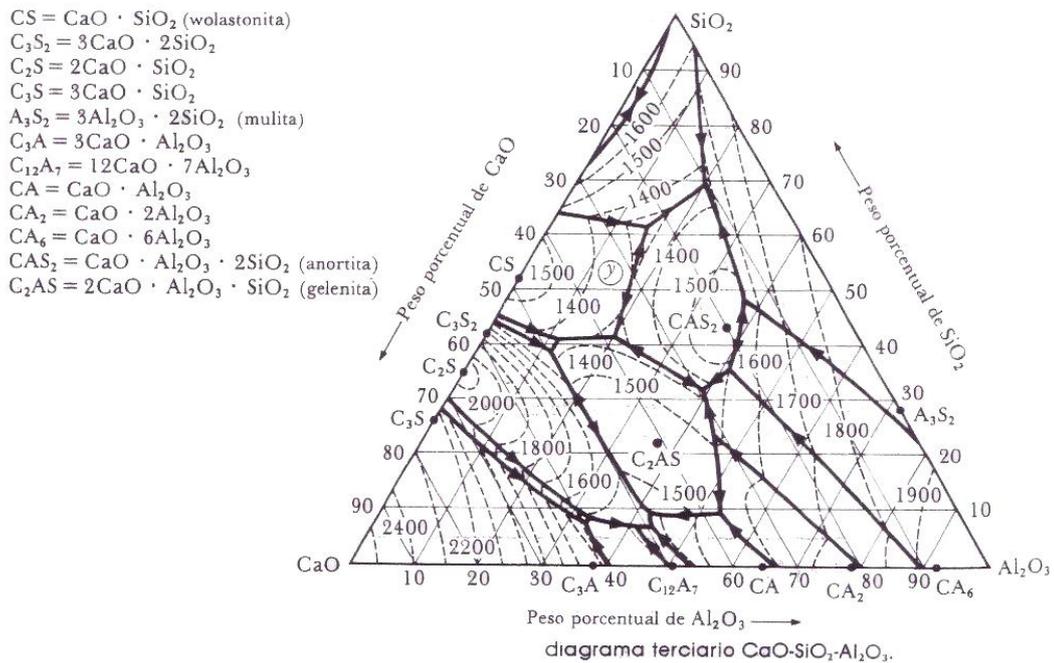


Figura 4. Diagrama terciario CaO-SiO₂-Al₂O₃. (Fuente: <http://www.ub.edu/>)

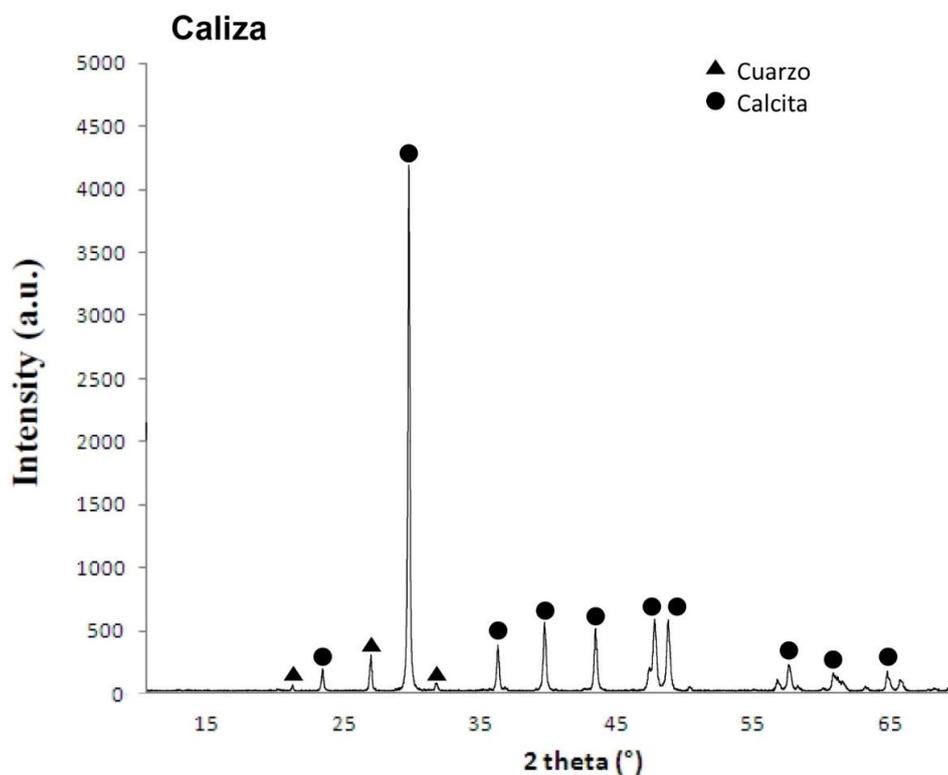


Figura 5. DRX caliza. (Fuente: Elaboración propia)

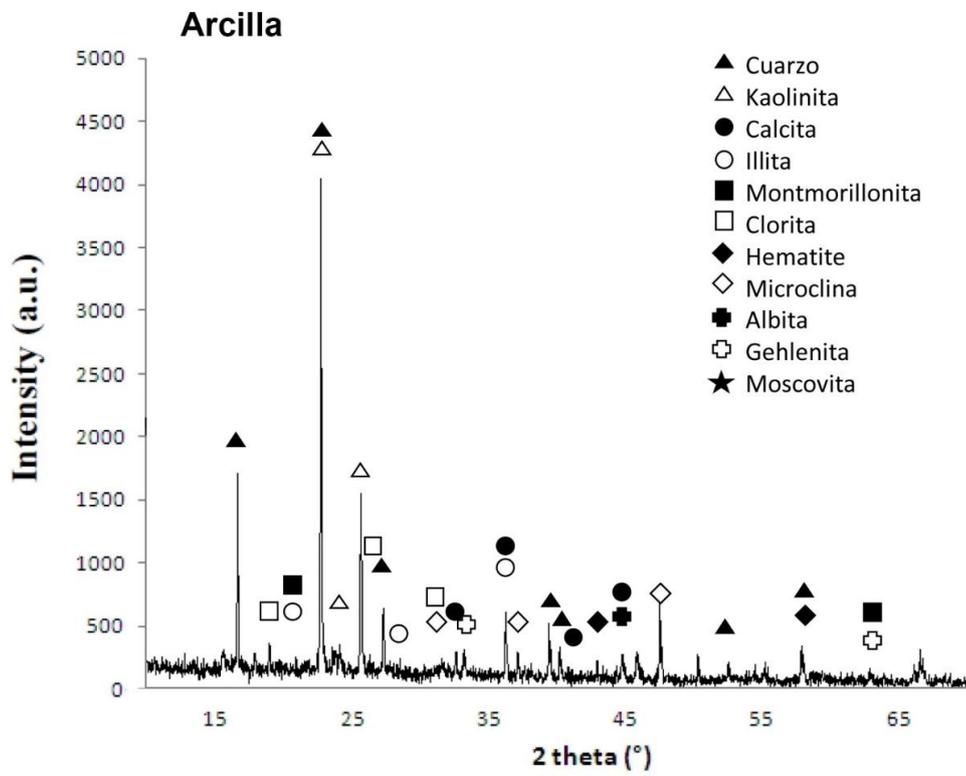


Figura 6. DRX arcilla. (Fuente: Elaboración propia)

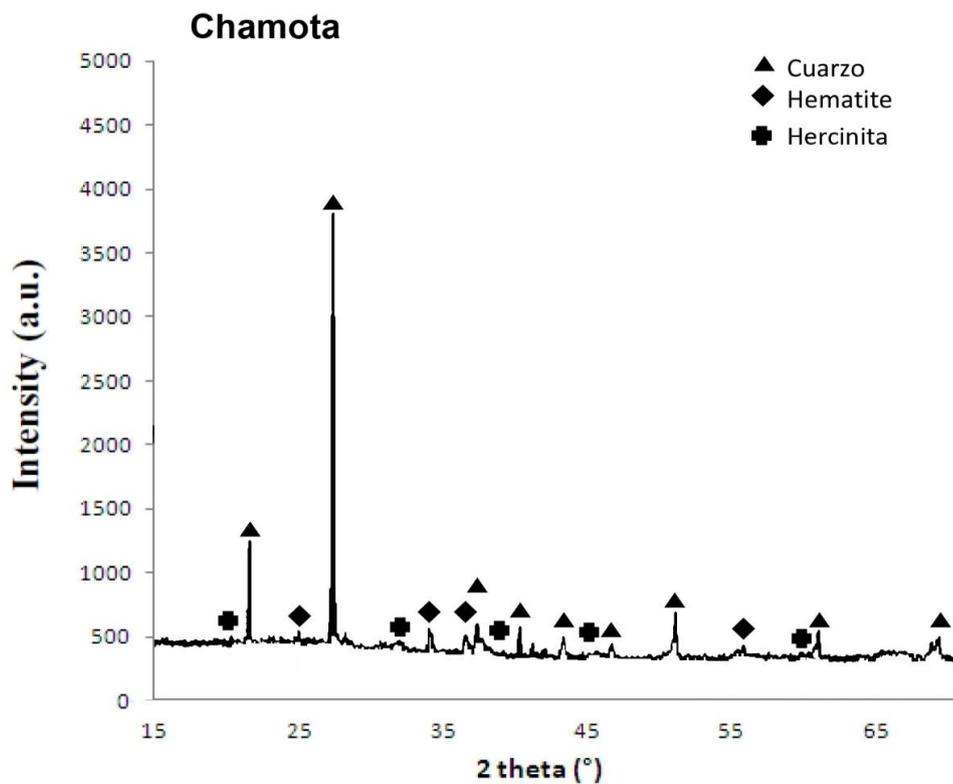


Figura 7. DRX chamota. (Fuente: Elaboración propia)

4. Conclusiones

Para el estudio teórico realizado para las 4 formulaciones de las diferentes dosificaciones de clínker de cemento utilizando chamota proveniente de ladrillos cerámicos de construcción, las cuales han sido realizadas teniendo en cuenta el factor limitante que nos marcan las Ecuaciones de Bogue modificadas y los Módulos de Cal (Lime Saturation Factor LSF), Módulo de Silice (Sílica Modulus SM) y Módulo de Alúmina (Alumina Modulus AM), todo en función de los resultados obtenidos en los análisis de fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X, se puede indicar que:

Las formulaciones de clínker desarrolladas corresponden en primer lugar (M0) a una dosificación “patrón” sobre la que compararemos las dosificaciones con % de residuo añadido, para comprobar de esta forma la variación sufrida en las proporciones de especies mineralógicas.

Las dosificaciones M1, M2, M3 y M4 corresponden a formulaciones en las que el % de caliza se ha mantenido constante, para estudiar el % máximo de materia prima (arcilla) que es posible ahorrar y sustituir por el residuo estudiado (chamota proveniente de ladrillos cerámicos de construcción).



Se ha reducido a casi la cuarta parte el % de arcilla necesario para formular un clinker de cemento dentro de la normativa vigente para cemento Portland (40% en peso de belita), consiguiendo un aporte de chamota de hasta un 16,5% en peso.

Podemos comprobar como a medida que aumenta el % de chamota añadida, conseguimos obtener un clinker de cemento con menor % fase alita mientras que la fase belita aumenta.

El aumento de las fases vítreas (C4AF y C3A) al aumentarse el contenido en chamota implica una bajada de las propiedades mecánicas a edades tempranas, mientras que a largo plazo las propiedades mecánicas aumentan (> 7 días).

El aumento de las fases vítreas (C4AF y C3A) implica un aumento del calor de hidratación.

Agradecimientos

Se agradece a la Junta de Andalucía por el apoyo económico al Grupo de Investigación y Desarrollo Tecnológico TEP 204.

Referencias

1. Vangelatos, I. Pontikes, Y. Angelopoulos, G.N. Ferroalumina as a raw material for the production of "green" belite cements. SERES'09. I international Ceramic, Glass, Porcelain Enamel, Glaze and Pigment Congress. 2009.
2. Iacobescu, R.I. Pontikes, Y. Koumpouri, D. Angelopoulos, G.N. Synthesis, characterization and properties of calcium ferroaluminate belite cements produced with electric arc furnace steel slag as raw materials. Cement and Concrete Composites, 44, 1-8, 2013.
3. Lawrence, C.D. The Production of low-Energy cements. Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition). 1998. Pages 421-470.
4. Janotka, J. Kraji, L. An experimental study on the upgrade of sulfoaluminato belite cement system by blending with Portland cement. Advanced Cement Research, 11 (1), 35-41, 1999.
5. Zawrah, M.F. Gado, R.A. Feltin, N. Ducourtieux, S. Devoille, L. Recycling and utilization assessment of waste fired clay bricks (Grog) with granulated blast-furnace slag for geopolymer production. Process Safety and Environmental Protection, 103, 237-251, 2016.