



Revista ALCONPAT

www.revistaalconpat.org

eISSN 2007-6835



Revista de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción

Materias primas alternativas para la fabricación de cementos más ecoeficientes de baja energía

S. Goñi¹, A. Guerrero¹, A. Macías¹, M.P. Lorenzo²

¹Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja"(CSIC), Serrano Galvache s/n, 28033 Madrid, España.

²Universidad San Pablo CEU Madrid, España.

Información del artículo

DOI:

<http://dx.doi.org/10.21041/ra.v1.i1.3>

Artículo recibido el 12 de Julio de 2010, revisado bajo las políticas de publicación de la Revista ALCONPAT y aceptado el 20 de Septiembre de 2010. Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores se publicará en el tercer número del año siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del segundo número del año 2011

© 2011 Alconpat Internacional

Información Legal

Revista ALCONPAT, Año 1, No. 1, Enero – Abril 2011, es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A.C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Página Web: www.alconpat.org.

Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, fecha de publicación: 30 de Enero de 2011.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor. Queda totalmente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la ALCONPAT Internacional A.C.

RESUMEN

Debido a la magnitud del problema que representa el volumen de los residuos generados tanto por el desarrollo industrial como por el tecnológico, las investigaciones a escala mundial se están volcando en minimizar los impactos medioambientales que producen.

En el presente trabajo, se dará una especial mención a los residuos procedentes de la incineración de residuos sólidos urbanos (RSU), que independientemente del sistema de incineración que se haya llevado a cabo, suponen un gran número de cenizas y escorias, que pueden ser valorizadas, o en su defecto, estabilizadas, de manera que reduzcan su impacto medioambiental. Entre las acciones que se están llevando a cabo para conseguir la minimización de estos residuos se encuentra, la valorización mediante su uso como materia prima secundaria o alternativa en la fabricación de cementos. Por todo ello, el objetivo del trabajo que nuestro grupo de investigación presenta a continuación, está basado en la síntesis de “cementos ecoeficientes” o “amigables” con el medio ambiente, en los que se ha empleado como materia prima secundaria, ceniza volante procedente de la incineración de residuos sólidos urbanos (CVIRSU). El innovador proceso de fabricación de estos cementos, supone un avance importante para el desarrollo sostenible de la industria, concretamente, la industria cementera. Este proceso implica una rebaja de la temperatura de clinkerización (< 1100°C) y una minimización de las emisiones de CO₂.

Palabras clave: materia prima alternativa; ecoeficiente; ahorro energía.

ABSTRACT

The industrial and technological development poses major challenges due to the high amount of wastes generated; a lot of research focuses on reduce environmental impact. This paper concentrates in byproducts from the incineration of municipal solid waste (MSW) which, regardless of the incineration system, involve large amounts of fly ash and slag that can be revalued or otherwise stabilized, so to reduce their environmental impact. Among the current actions for minimizing this waste is their use as raw materials in the manufacture of cement. The work aims on the synthesis of an "eco-efficient cement" that incorporates fly ash from incineration of municipal solid waste (FAIMSW) as secondary raw material. The innovative manufacturing process represents an important contribution for the sustainable development of the industry, as it involves an important reduction of clinkerization temperature (< 1100°C) and a minimization of CO₂ emissions

Keywords: alternative raw material, eco-efficient cement, energy saving.

Autor de contacto: Ana Guerrero (aguerrero@ietcc.csic.es)

1. INTRODUCCION

El desarrollo industrial y tecnológico así como el aumento demográfico están desencadenando un incremento sustancial de residuos en general y residuos sólidos urbanos en particular, que necesitan ser gestionados adecuadamente para poder cumplir todos los requisitos medioambientales de protección para la salud, la flora, fauna y en general del entorno. En este sentido existe un amplio número de Directivas tanto europeas, nacionales o autonómicas (Directiva 75/442/CEE, 1975; 1991; 1996; 1997; 1999; 2000), que regulan todos los aspectos de definición, manipulación, gestión y utilización de todo tipo de residuos.

Otro aspecto de gran importancia es el denominado efecto invernadero provocado por las emisiones de determinados gases tales como: el dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) (Intergovernmental, 2001, McCaffrey, 2002)

Debido a la magnitud del problema que representan tanto el volumen de residuos que se están generando como, la emisión de estos gases con efecto invernadero, las investigaciones a escala mundial se están volcando en minimizar los impactos medioambientales mencionados. En este sentido, se hace una mención especial a los residuos procedentes de la incineración de residuos sólidos urbanos, que independientemente del sistema de incineración que se haya llevado a cabo, suponen un gran número de cenizas y escorias, que pueden ser valorizadas, o estabilizadas, de manera que reduzcan su impacto medioambiental.

Entre las acciones que se están llevando a cabo para conseguir la minimización de estos residuos se encuentra la valorización mediante su uso como materia prima secundaria o alternativa en la fabricación de cementos.

Dado que la industria de la construcción y en especial la industria cementera es una de las que más materias primas naturales consume y más emisiones de CO_2 emite a la atmósfera (McCaffrey, 2002), con el consiguiente impacto medioambiental, (especialmente de efecto invernadero), hay un creciente interés en el desarrollo de nuevos cementos y tecnologías que permiten reducir y minimizar dicho impacto para avanzar hacia un desarrollo verdaderamente sostenible.

Por ello, nuestro grupo de investigación está trabajando intensamente con diferentes tipos de residuos (Goñi y col., 1994; Goñi y col., 2001, 2002, Guerrero y col., 1994, 1999), entre los que se encuentran los procedentes de la incineración de residuos sólidos urbanos (RSU) (Goñi y col., 2002; Guerrero y col., 2000; Guerrero y col. 2001a y 2001b; Gutiérrez y col., 2002; Hernández y col., 2000; Macías y col., 1999 y 2000)). Las acciones que se están llevando a cabo con estos residuos son las siguientes:

- Valorización como materia prima alternativa para la fabricación de cementos.
- Tratamiento Hidrotermal: Transformación en nuevas fases con propiedades de inmovilización de otras especies iónicas.
- Procesos de estabilización con diferentes tipos de cementos.
- Estudios de actividad puzolánica.

El objetivo de este trabajo, es presentar la fabricación de “cementos ecoeficientes” o “amigables” con el medio ambiente, en los que se ha empleado como materia prima secundaria, cenizas procedentes de la incineración de residuos sólidos urbanos (CVIRSU).

2. DISCUSIÓN Y DESARROLLO

Para llevar a cabo el estudio propuesto, se ha realizado una caracterización de los materiales de partida (residuos de incineración). Posteriormente se ha diseñado una metodología de trabajo adecuada para cada una de las acciones que se pretenden desarrollar con estos materiales y que se describirán en cada apartado.

2.1 Caracterización de los Residuos de Incineración

Se han utilizado los residuos generados en dos incineradoras españolas de residuos sólidos urbanos: La incineradora de Valdemingómez y la de Melilla. Éstas se diferencian, en el sistema de incineración, en Valdemingómez se emplea un horno de lecho fluidizado y en la de Melilla un horno de parrilla. Cada incineradora genera dos tipos de residuos: Las cenizas volantes que proceden de los sistemas de depuración de gases y las cenizas de fondo o escorias que proceden de la caldera.

En el caso de la incineradora de Melilla, la escoria se recibió en forma granulada, conteniendo los residuos de los materiales incinerados junto con partículas de vidrio y cerámica, papel sin quemar y partículas metálicas. La escoria granulada se molió en un molino de anillos durante 3 minutos, hasta adquirir una finura adecuada y similar a la del cemento Pórtland. Posteriormente, las distintas fracciones obtenidas se homogeneizaron en una túrbula durante, al menos, 2 horas. Con la molienda de la escoria, se consiguió una superficie específica según el método Blaine de 0,39 m²/g. (Ver Tabla 1).

Los diferentes residuos han sido denominados con los siguientes códigos:

- R1: Incineradora de Valdemingómez. Escoria procedente de los ciclones que recogen estos residuos a la salida del horno (denominada también ELFS1).
- R2: Incineradora de Valdemingómez. Ceniza volante procedente de los sistemas de depuración de gases (denominada también ELFS2).
- R3: Incineradora de Melilla. Ceniza volante procedente de los sistemas de depuración de gases (denominada también CHP).
- R4: Incineradora de Melilla. Escoria procedente del fondo del horno de la incineradora (denominada también: EHP1 y EHP2).

Los estudios de caracterización incluyeron: análisis químico y físico (Tabla 1), difracción de rayos X (Figura 1), (para la evaluación de las fases cristalinas) y estudio de lixiviación para evaluar el grado de toxicidad de dichos residuos (Tabla 2).

En cuanto a la caracterización de las propiedades químicas, cabe destacar el alto contenido en ión cloruro que tienen los residuos R2 y R3, lo que implica su dificultad para ser valorizado desde el punto de vista de los materiales de construcción. Así mismo, mencionar que este tipo de residuos tienen altos contenidos en iones tóxicos, como Zn, Cd, Pb, Cr, etc. Este tipo de iones suponen, nuevamente, un inconveniente a la hora de la recuperación y valorización de los mismos. Este aspecto ha sido muy teniendo en cuenta a la hora del diseño de la metodología de trabajo, ya que no sólo se ha pretendido desarrollar “cementos ecoeficientes” sino permitir la transformación de estos “residuos” en materiales capaces de inmovilizar en su estructura los metales de carácter tóxico que pueden contener en su composición química.

En la siguiente Tabla 1, se presenta la caracterización química de los cuatro residuos empleados en este trabajo. En la figura 1, se recogen los difractogramas de Rayos X de los residuos de partida, destacando nuevamente, la presencia de especies cloradas de los R2, y R3.

Tabla 1. Análisis químico y propiedades físicas de los residuos generados (% peso)

	<i>R1</i>	<i>R2</i>	<i>R3</i>	<i>R4</i>
R.I.	5,2	0,1	0,5	1,5
P.F.	4,6	17,6	16,6	7,5
CaO	21,9	44,9	23,4	20,6
SiO₂	34,1	11,4	12,8	46,2
Al₂O₃	19,3	11,3	10,0	9,3
Fe₂O₃	6,6	1,1	1,8	7,2
MgO	2,6	1,9	3,1	1,9
SO₃	3,3	3,9	7,6	1,1
Na₂O	0,8	2,0	9,4	5,8
K₂O	1,1	2,6	4,9	1,6
Cl⁻	3,6	13,0	16,8	0,7
Zn (g/Kg)	4,1	3,6	6,2	2,2
Cd (g/Kg)	0,013	0,017	0	0,013
Pb (g/Kg)	1,3	3,8	2,3	2,7
Densidad (g/cm³)	2,6	2,5	2,3	2,7
Superficie (m²/g)	0,22	0,73	0,56	0,39

P.F.= Pérdida al Fuego; R.I. = Residuo Insoluble;

⊕ Ca SO ₄ · ½ H ₂ O	● Ca(OH) ₂	⊙ CaSO ₄	▼ ClK	▲ ClNa	■ CaCO ₃	○ SiO ₂
◆ CaCl ₂ ·Ca(OH) ₂ ·H ₂ O	◇ Gelenita (C ₂ AS)	☆ Anortita	* Al	● Fe ₂ O ₃		

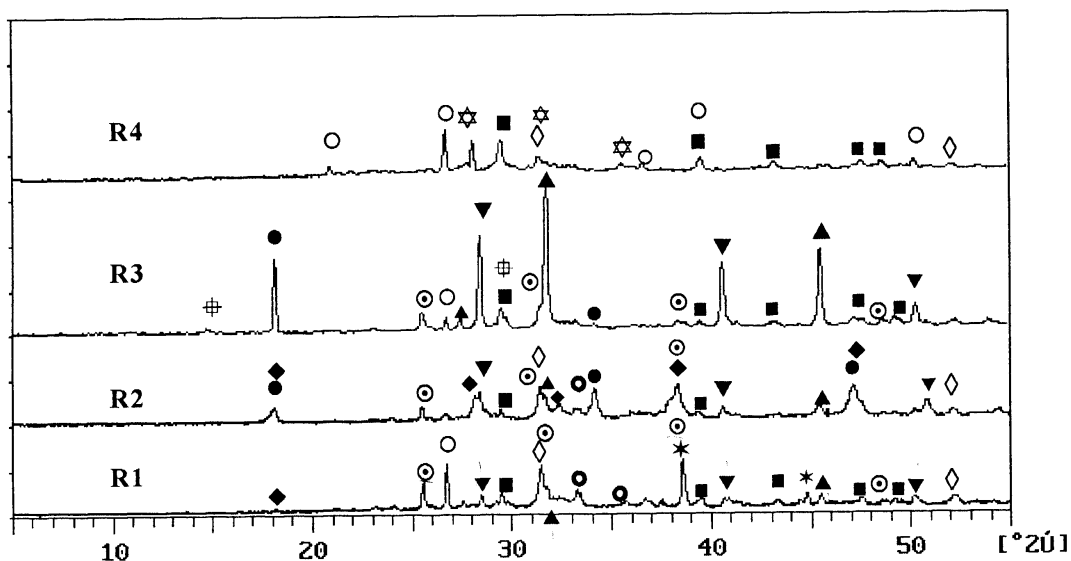


Figura 1. Difractogramas de Rayos X de los Residuos de partida: R1, R2, R3 y R4.

En cuanto a los estudios de lixiviación, se ha empleado el denominado como “Método 2” en el BOE de 10 de Noviembre de 1989 (Núm. 270), en el que se describen los métodos de caracterización de los residuos tóxicos y peligrosos. Este ensayo está basado en el test EPT (Extraction Procedure Toxicity) de la US. EPA (Environment Protección Agencia). En la Tabla 2 se recogen los resultados obtenidos para 10 g de muestra, incluyendo también en la misma, los valores totales de concentración de cada elemento.

Los límites máximos de concentración permitidos para cada contaminante, según el TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure) de la EPA, son: Cadmio 1,0 ppm; Plomo 5,0 ppm. Como se puede observar de los resultados de la Tabla 2, la concentración de todos los elementos lixiviados se encuentra muy por debajo de los límites permitidos.

Tabla 2. Resultados del ensayo de lixiviación de los residuos de partida (ppm)

	pH	Zn (total)	Zn (lixiviado)	Cd (total)	Cd (lixiviado)	Pb (total)	Pb
R1	9,29	41	0,079	0,13	0,0014	13	0,0089
R2	12,35	36	1,050	0,17	0,0072	38	0,045
R3	9,6	62	0,081	0	0	22	0,028
R4	7,4	22	0,179	0,13	0,0016	21	0,059

2.2 Valorización de Cenizas y Escorias de la Incineración de Residuos Sólidos Urbanos en Materiales de Construcción

Dentro de las posibilidades de utilización de estos residuos, se han estudiado los dos que a continuación se desarrollan:

- Como adición activa al cemento, en el caso de aquellos residuos que presenten actividad puzolánica tras su caracterización inicial.
- Como materia prima secundaria, para la fabricación de cementos de baja energía: Cemento Belítico y Cemento de Alinita.

2.2.1 Adición activa al cemento: Actividad puzolánica

La puzolanidad es la capacidad de ciertos materiales para reaccionar con la cal o el hidróxido cálcico procedente de la hidratación del cemento Pórtland, que en presencia de agua y a temperatura ambiente, forma productos hidratados con propiedades conglomerantes. Es una reacción lenta y los productos que se forman, generalmente, son insolubles en agua y precipitan rellenando espacios porosos de la pasta, consiguiendo un refinamiento y distribución más homogénea de los mismos. En general, las propiedades puzolánicas pueden atribuirse a la presencia de SiO₂ y Al₂O₃ en formas amorfas o vítreas, ya que la reacción química se produce entre la parte sílico-alumínica de la puzolana y la portlandita liberada en la hidratación del cemento. Como resultado, se consigue una mejora de la resistencia mecánica y de la durabilidad del material en determinados medios ambientales.

Los resultados del test de actividad puzolánica para los residuos procedentes de las dos incineradoras, expresados como concentración de CaO (moles/L) y la de OH⁻ (moles/L) se muestran en la Figura 2. La línea de trazo grueso representa la concentración de CaO y OH⁻ medidas en la disolución de hidróxido cálcico saturada. Si el material estudiado muestra actividad

puzolánica y fija hidróxido cálcico, las medidas de la concentración de CaO deben estar por debajo de esta línea.

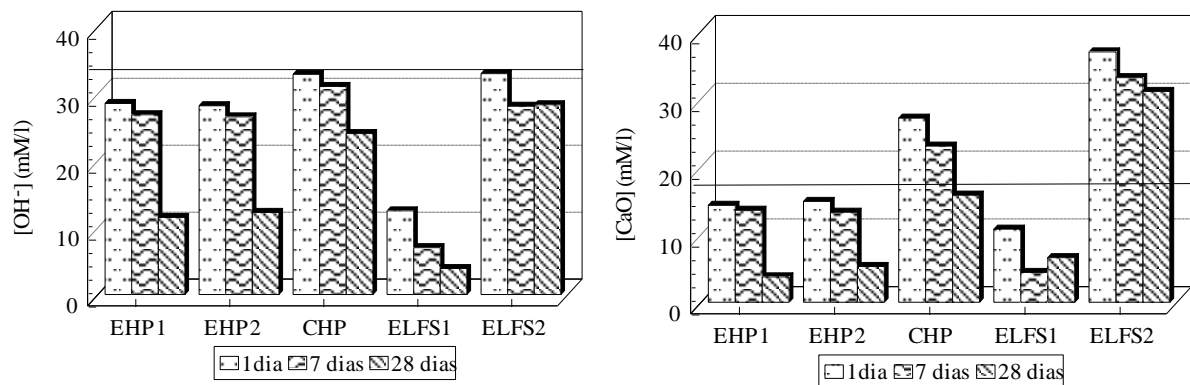


Figura 2. Actividad puzolánica: Evolución de la concentración de OH^- y CaO

Por otro lado, se ha representado la curva de solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en agua a la temperatura de 40°C , utilizada para la evaluación de la actividad puzolánica según el método de Fratini (Figura 3). Un material tiene actividad puzolánica cuando el punto representativo del ensayo de puzolanidad, bien a la edad de 7 ó 28 días, se sitúe por debajo de la curva del gráfico. En este caso se puede decir que, la escoria de Melilla y la ceniza del silo 1 de Valdemingómez, presentan mejor comportamiento puzolánico que la ceniza de Melilla y la del silo 2 de Valdemingómez, ya que fijan mayor cantidad de CaO.

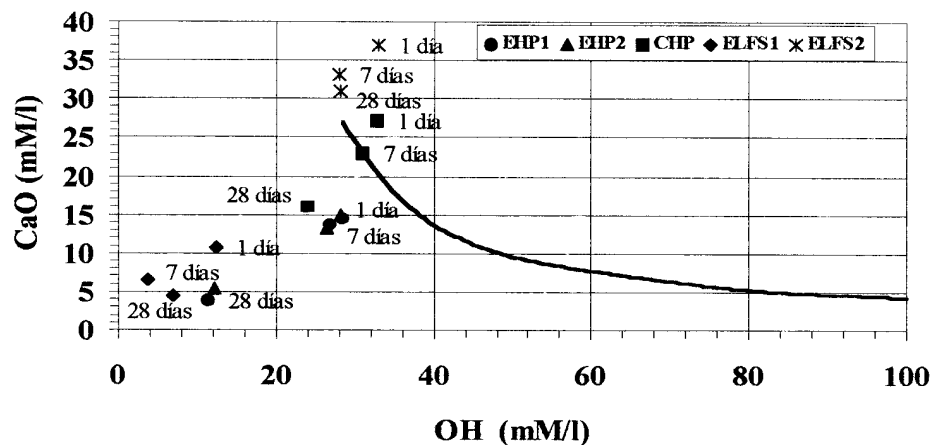


Figura 3. Evaluación de la puzolanidad según el método de Fratini

2.2.2 Materia prima secundaria para la fabricación de cementos de baja energía

Se ha realizado un estudio de la viabilidad del uso de estos residuos, centrandó, principalmente la atención en el residuo R1 y R2 (CIRSU-R1 y CIRSU-R2), dado que presentan altas concentraciones de aluminio metálico (R1) y el residuo R2, una alta concentración en ión cloruro, siendo unos perfectos candidatos como materia prima secundaria para la fabricación de cementos ecoeficientes, como el Cemento Belítico y el de Alinita. A continuación se presentan los resultados más relevantes obtenidos para cada uno de los casos.

2.3 Fabricación de Cementos Belíticos

Uno de los principales problemas de estas cenizas CIRSU-R1 y CIRSU-R2 cuando se aplican a construcciones de cemento, es la “*expansión*”. Esta expansión la provoca el aluminio metálico del residuo que, en el medio básico del cemento, se disuelve con la producción de gas H_2 . Otro gran problema es su “*alto contenido en cloruros*”, cuya limitación en los materiales de construcción es del 0,1%, debido a la corrosión metálica que producen en el caso del hormigón armado. Esto obliga a tratar el residuo previamente para eliminar dichos iones.

Estos problemas desaparecen cuando dichas cenizas se utilizan como materia prima para la fabricación de cemento belítico vía hidrotermal. Además, se forman unas fases de gran interés por sus propiedades como precursoras de los cementos de baja energía, como es la formación de la fase belita (Ca_2SiO_4).

El innovador proceso de fabricación de estos cementos, supone un avance importante para el desarrollo sostenible de la industria cementera. Este proceso implica una rebaja de la temperatura de clinkerización ($< 1100^\circ C$) y una minimización de las emisiones de CO_2 . El esquema seguido, que incluye dos etapas, se presenta en la Figura 4.

En una primera etapa, una cantidad de ceniza se mezcla con agua, siguiendo una relación sólido/agua de 1/10. La mezcla se introduce en un reactor hidrotermal a $200^\circ C$ y una presión de 1.24 MPa. El estudio se realiza a diferentes tiempos (1, 2, 4 o 6 h), con el fin de limitar lo más posible el tiempo de síntesis. Después de los diferentes tiempos, se procede a filtrar el contenido del reactor y a la caracterización de la fase sólida y la acuosa. Posteriormente, se pasa a la segunda etapa, donde el sólido se calienta en un horno a las temperaturas de $700^\circ C$, $800^\circ C$ y $900^\circ C$, obteniéndose así el Cemento Belítico de Cenizas de Incineración de Residuos Sólidos Urbanos (CBIRSU).

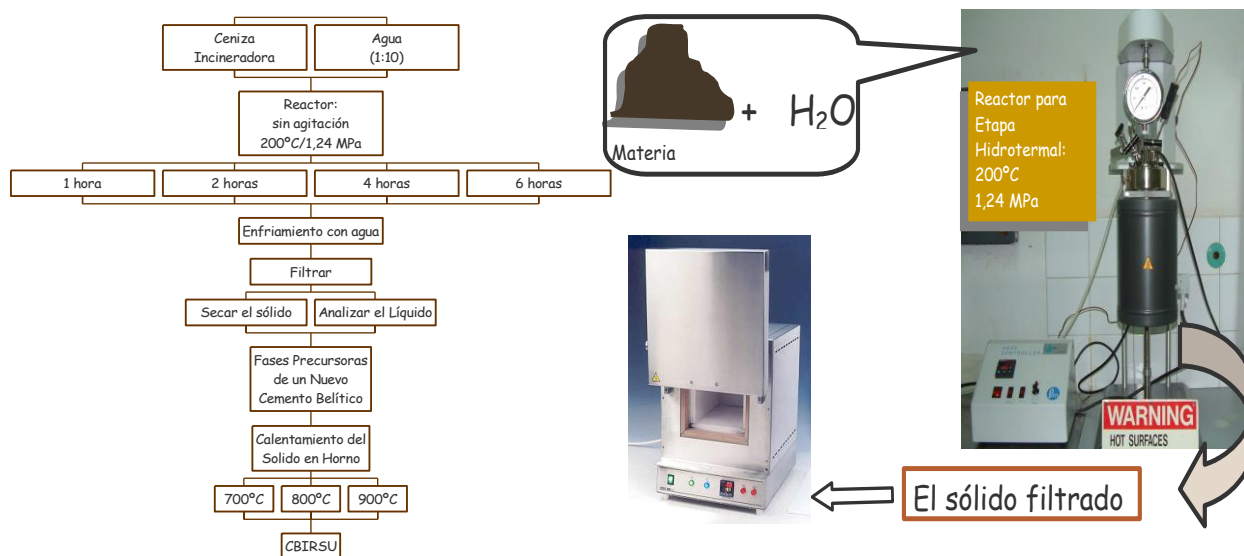


Figura 4. Esquema de Síntesis (Vía Hidrotermal) del Cemento Belítico de Cenizas de Incineración de Residuos Sólidos Urbanos (CBIRSU).

Después de la primera y segunda etapa, se procedió a una caracterización exhaustiva, del sólido y el líquido en la primera y del sólido obtenido en la segunda. Las técnicas empleadas han sido:

- Difracción de Rayos X (DRX)
- El cambio en el área superficial de las cenizas, mediante isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, aplicando el método BET- N_2 .
- Análisis Termogravimétrico (TG/ATD)

- Espectroscopía Infrarroja (IR)
- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)
- Medidas de pH, conductividad y análisis completo de todos los iones (Cl^- , Na^+ , K^+ , Pb^{2+} , etc...).

A continuación se presentan algunos de los resultados obtenidos por DRX (utilizando un equipo Philips PW 1730 con cámara de grafito y una radiación de $\text{Cu K}\alpha_1$) (Figura 5), empleando como materia prima la ceniza CIRSU-R2.

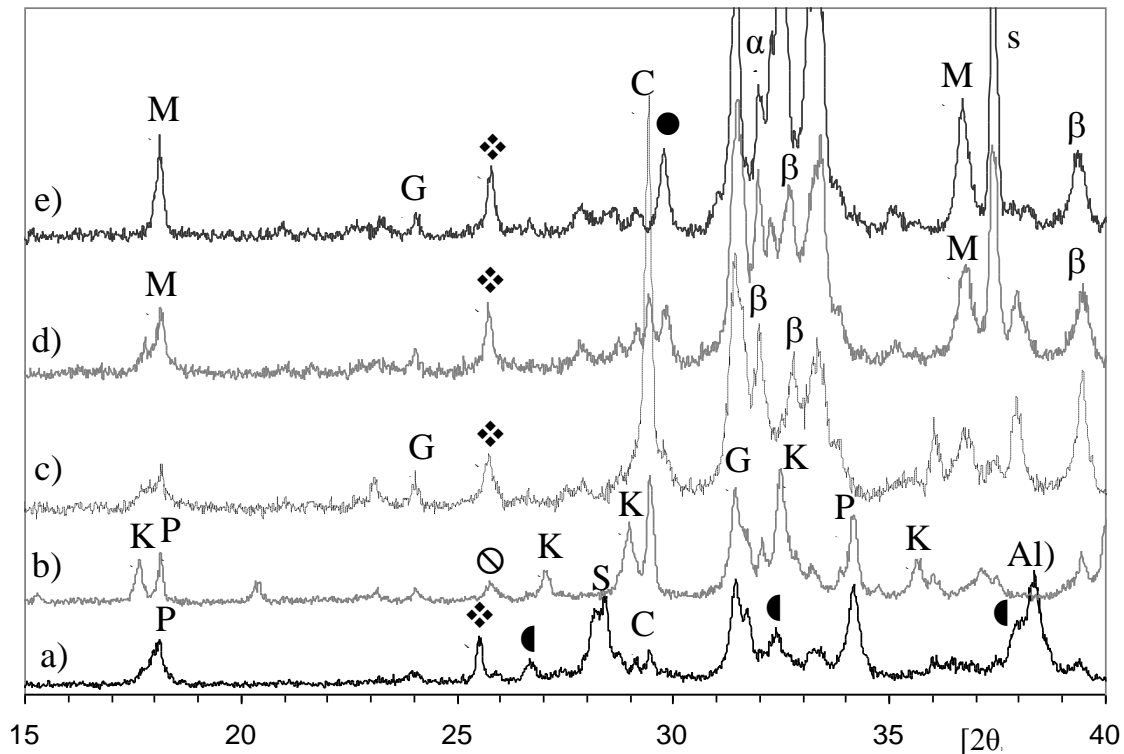


Figura 5. Difractograma de Rayos X de la Cenizas R2: a) referencia; b) después de 1 hora de TH; c) después de TH calentada 700°C; d) después de TH calentada 800°C; e) después de TH calentada 900°C: P $\text{Ca}(\text{OH})_2$; K katoita: $(\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8)$; ♦ CaSO_4 ; ◐ $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; S NaCl ; G $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SO}_8$; C CaCO_3 ; Al Aluminio metálico; M $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$; ● gel C-S-H; β $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$; α' $\alpha'\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$; ⊗ $\text{CaSO}_4 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$; s CaO

Se puede observar como después de 1 hora de tratamiento hidrotermal (TH) (Fig. 5(b)), todos los compuestos cristalinos que contenían cloruros han desaparecido. Lo que sugiere que se han disueltos, lo que está en perfecta concordancia con los análisis realizados en el líquido después del TH. Las reflexiones del aluminio metálico que aparecen en 38,4 de la zona angular 2θ también desaparecen, lo que indica que se ha disuelto. Este aluminio disuelto se ha combinado para formar la fase katoita (Fig. 5(b)).

La fase anhidrita (CaSO_4) se transforma en $\text{CaSO}_4 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ y las intensidades de las fases Gelenita y Portlandita permanecen sin cambios. El gel C-S-H también aparece, pero es difícil diferenciar sus reflexiones ya que aparecen solapadas con las de calcita, pero su presencia fue confirmada por la presencia de una fuerte banda de absorción en el estudio previo realizado por FTIR.

Después del calentamiento de la muestra a 700°C (Fig. 5 (c)), desaparecen las reflexiones de los compuestos hidratados. Permanece la fase Gelenita junto con fase, Mayenita (C_{12}A_7), C_3A , $\beta\text{-C}_2\text{S}$

y anhidrita. La intensidad de las reflexiones de la fase calcita aumenta debido a la carbonatación del CaO procedente de la descomposición de la Portlandita. Respecto a la evolución de las fases precursoras con la temperatura de calcinación (800° y 900°C) (Fig. 5 (d y e)), se observa que la fase mayenita se mantiene y decrecen las reflexiones de las fases Calcita y Gelenita. Se empiezan a observar más claramente las reflexiones de las fases del tipo α y β del silicato dicálcico.

A la vista de los resultados de rayos X y de la fase líquida, se vió que la temperatura más optima para la obtención de cementos ricos en fase belita y con una pequeña presencia de fase menos hidráulicas como la mayenita, era 800°C.

De esta manera, se puede decir que, el proceso propuesto presenta indudables mejoras energéticas y medioambientales:

- Reducción de la temperatura de síntesis de 1450°C a 800°C.
- Reducción o eliminación de la emisión de CO₂ a la atmósfera.
- Valorización de residuos generados en las Incineradoras.
- Reducción del empleo de materias primas naturales.
- Eliminación de vertederos.

Todo esto, tiene una importante repercusión, además de económica, por el abaratamiento de costes implicados, porque supone un desarrollo sostenible no sólo de las actividades de construcción sino también de otros sectores industriales generadores de estos residuos.

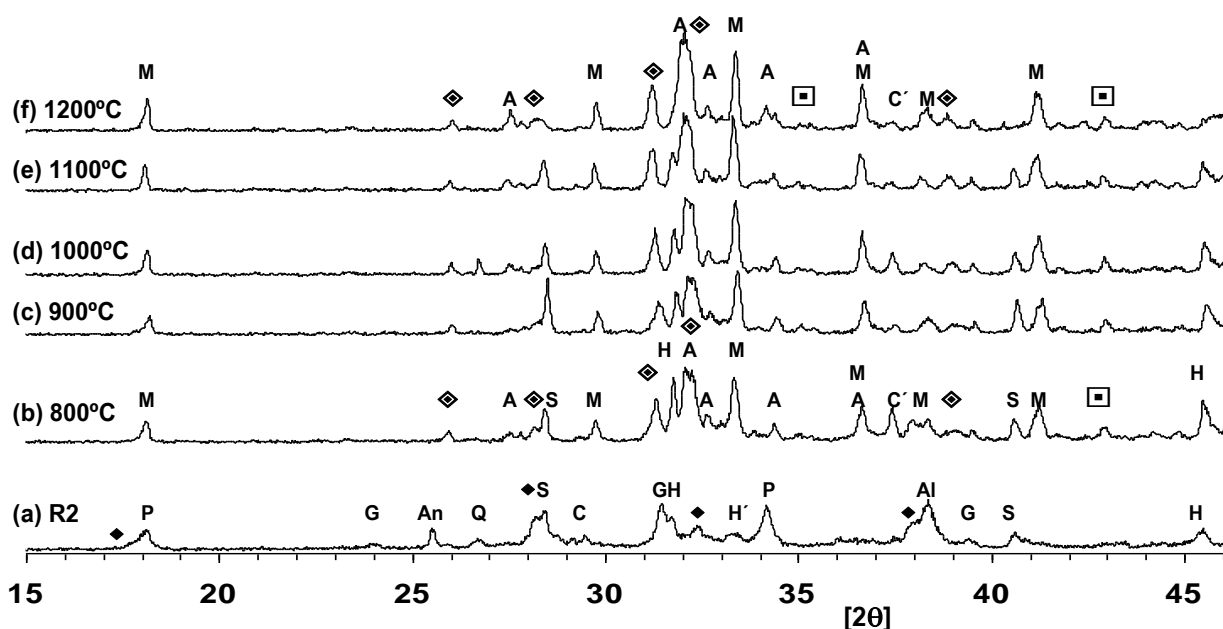
2.4 Fabricación de Cemento de Alinita

Debido a que estos residuos, principalmente la cenizas CIRSU-R2, contienen además de Cl, elementos como Ca, Si, Al, y S, pueden ser empleados como materia prima para la fabricación de cementos especiales tipo alinita (Motzet y Pöllmann, 1995; Takuma, 1997). La fase alinita, fue obtenida a escala de laboratorio por Pöllmann y col., a partir de estos residuos, requiriéndose una atmósfera saturada en gas cloro.

Para llevar a cabo esta parte experimental, se emplearon diferentes cantidades de esta ceniza CIRSU-R2. El procedimiento seguido, se describe a continuación:

Cantidades de 6 g de cada residuo se sometieron a un calentamiento controlado (10°C/min hasta 600°C y 5°C/min desde 600°C en adelante) a temperaturas de 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C y 1200°C.

Después de cada etapa, los sólidos obtenidos se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X y el área superficial se ha determinado por el método BET con un equipo Micromeritics, modelo ASAP 2010, usando N₂-77 K gas. Los resultados de DRX y BET, más representativos, se presentan a continuación.



G gehlenita; An anhidrita; Q cuarzo; C'cal; H halita; H'hematita; S sylvita; A alinita; \square α - Al_2O_3 ; Al aluminio metálico; P portlandita; \blacklozenge $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; \blacklozenge chlorellestadita; M mayenita; C calcita.

Figura 6. Evolución del difractograma de rayos X del residuo CIRSU-R2 con la t^a

En la Figura 6(a), se puede apreciar que este residuo, está formado principalmente por cloruros cristalinos como silvita (KCl), halita (NaCl) y la hidroxial de calcio $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, así como tiene una cantidad importante de anhidrita (CaSO_4). En su composición mineralógica también se puede observar, aunque en menor medida, calcita (CaCO_3), portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ o C_2AS).

Después del calentamiento a 800°C (Fig. 6 (b)) se forman las fases alinita ($\text{Ca}_{10}\text{Mg}_{0.8}(\text{SiO}_4)_{3.4}(\text{AlO}_4)_{0.6}\text{O}_2\text{Cl}$), chlorellestadita ($\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_2$) de la familia de las alinitas y mayenita (C_{12}A_7). La silvita (KCl) y la halita (NaCl) desaparecen a 1200°C (Fig. 6 (f)). Las fases alinita, mayenita y chlorellestadita son hidráulicas y tienen carácter cementante, siendo la temperatura más óptima para el desarrollo de un tipo de cemento de alinita a partir de estos residuos de 1100°C. Además los aluminosilicatos que se van formando con la temperatura de calentamiento, son capaces de inmovilizar en su interior, los metales tóxicos que forman parte de este tipo de residuos.

En la Figura 7, se presenta la evolución del área superficial de este residuo con el calentamiento. El área superficial es indicativo de la finura de la muestra y por lo tanto de su reactividad potencial: cuanto mayor sea el área superficial mayor será su reactividad. El área superficial del residuo disminuye con la temperatura de calentamiento hasta alcanzar a los 1000°C un valor de $1.6 \text{ m}^2/\text{g}$ que prácticamente se mantiene a temperaturas superiores. Esta disminución del área superficial se debe a las transformaciones de las fases, como se ha determinado por DRX y a la sinterización de las partículas.

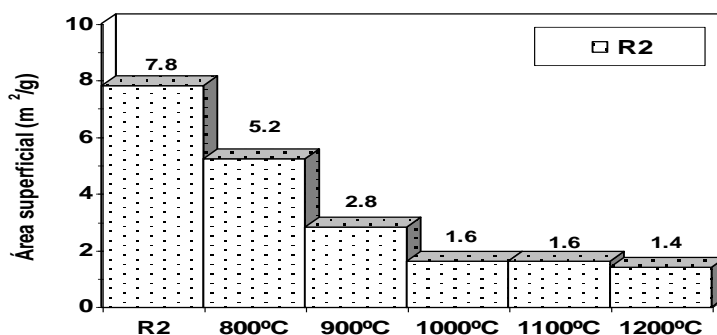


Figura 7. Evolución del área superficial del residuo CIRSU-R2 con la temperatura

A la vista de los resultados, se puede decir que este residuo, presenta una aplicación potencial para la obtención de la fase alinita a una temperatura de 1100°C, lo que permite desarrollar cementos más ecoeficientes que los cementos Pórtland (que se obtienen por encima de los 1400°C) con importantes aplicaciones en determinadas situaciones.

3. CONCLUSIONES

1. El tratamiento hidrotermal es un método útil para valorizar estos residuos desde el punto de vista de los materiales de construcción.
2. Se forman fases hidráulicas, precursoras de nuevos cementos belíticos, que además tienen la propiedad de inmovilizar metales tóxicos como el Cd, Pb y Zn.
3. El proceso de fabricación, vía hidrotermal, en general, presenta importantes ventajas:
 - a. Medioambientales, como son el empleo de material prima residual y la reducción de las emisiones de CO₂.
 - b. Energéticas, pues se consigue una importante reducción de la energía del proceso (800°C vs 1450°C) y una práctica eliminación del proceso de molturación.
4. Con el empleo de cenizas volantes de la incineración de RSU, se pueden obtener cementos con fase alinita a temperaturas de 1100°C.
5. Bajo la opinión de los autores y dada la trascendencia de estas conclusiones, se recomendaría profundizar en algunos aspectos relacionados principalmente con la heterogeneidad de la materia prima de partida, dada su procedencia; alta demanda de agua, ausencia de normativa específica y estudios de durabilidad.

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a las Incineradoras Españolas de Valdemingómez y de Melilla por el suministro de las cenizas y por permitir la recogida de las mismas durante semanas. Así mismo, se agradece a la Comunidad Autónoma de Madrid y a la CICYT por la financiación de estos estudios con los Proyectos: (07M/0560/1997), (07/M/0052/1999); y (BQU2000-1357), respectivamente.

5. BIBLIOGRAFÍA

Directiva 75/442/CEE, de 15 de julio de 1975, relativa a los residuos (con las modificaciones de la directiva del consejo 91/156/CEE, de 18 de marzo de 1991). Es la norma marco que sirve de base al desarrollo de las posteriores normativas europeas y nacionales.

Directiva del Consejo, de 18 de marzo de 1991, por la que se modifica la Directiva 75/442/CEE relativa a los residuos, (91/156/CEE). Doce 78/I, de 26-03-91.

Directiva 96/61/CE, de 24 de septiembre de 1996, relativa a la prevención y el control integrados de la contaminación (IPPC).

Directiva del Consejo 1999/31/CE, 26 de abril, relativa al vertido de residuos, dirigida a limitar el vertido de determinados residuos, con especial mención de los residuos municipales biodegradables, además de fijar las condiciones de admisión de los residuos en los vertederos, los procedimientos de control, vigilancia y cierre, regulando las características técnicas básicas de los nuevos vertederos y la adaptación de los existentes.

Goñi, S. Hernández M^aS, Guerrero A. y Lorenzo M^aP., 1994 “Materiales base-cemento y sus características confinadoras de resíduos líquidos simulados de baja y media radioactividad. II. Lixiviación del ión cesio”, *Solid and Liquid Wastes: their best destination* (II); ISBN: 84-88233-16-7, vol. II, 465-474.

Goñi S., Guerrero A., Macías A., Peña R. y Fernández E., 2001. “Empleo de Materiales Secundarios como Materia Prima de Nuevos Tipos de Cemento”, *Materiales de Construcción*, vol. 51, 5-18.

Goñi, S. Guerrero A. y Peña, R. 2002 “Tratamiento Hidrotermal de Cenizas no Volantes de Incineración de Residuos Sólidos Urbanos, sin Adiciones, con Producción de Hidrógeno, para la Obtención de Zeolita Cristalina”. Patente N. ES200201311.

Goñi S., Hernández M.S. y Guerrero A., 2002. “Metodología de Estudio de las Matrices Cementantes utilizadas en el Almacenamiento Español de Residuos de Media y Baja Radiactividad”, *Cemento y Hormigón*, vol. 833, 22-34.

Guerrero A., Goñi S., Hernández M^aS. y Lorenzo M^aP., 1994. “Materiales base-cemento y sus características confinadoras de resíduos líquidos simulados de baja y media radioactividad. I. Lixiviación de iones sodio y potasio”, *Solid and Liquid wastes: their best destination* (II); ISBN: 84-88233-16-7, vol. II, 455-463.

Guerrero A., Hernández M.S. y S. Goñi, 1999. “Materiales Cementicios utilizados en el Almacenamiento Español de Residuos de Media y Baja Radiactividad” or “Cemented Materials in LLW and MLW Spanish Disposal”, *Materiales de Construcción*, vol. 49, nº 255, 31-40, 1999.

Guerrero, A., Fernández, E., Macías, A. y Goñi, S., 2000. “Hydrothermal Treatment of Fly Ash from Municipal Solid Waste Incineration”, *Proceedings of Waste Materials in Construction: Science and Engineering of Recycling for Environmental Protection*, Editors: G.R. Woolley, J.J.M. Goumans and P.J. Wainwright, Pergamon, Amsterdam Vol. 1, ISBN: 0-08-043790-7, pp.178-185.

Guerrero A., Goñi, S. Macías A., Fernández E. y Lorenzo M.P., 2001. “Influence of Synthesis Temperature on the Hydration of New Cements from Fly Ash of Municipal Solid Waste Incineration”, *Third CANMET/ACI International Symposium on Sustainable Development of Cement and Concrete Technology*, ISBN: 0-87031-041-0, vol. 1, 267-283.

Guerrero, A., Goñi, S., Fernández, E. y Macías, A., 2001 “Valorization of Fly Ash from Municipal Solid Waste Incineration Via Hydrothermal Treatment” to be presented in the Seventh CANMET/ACI International Conference on Fly ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, July 22-27, Madras, India.

Gutierrez P., Goñi S., Guerrero A., Lorenzo M.P. y Macías A., 2002 “Develop of a Low Energy Environmentally Friendly Cement”, *Sustainable Concrete Construction*, 95-106,.

- Hernández M.S., Guerrero A. y Goñi S. 2000 “Leaching of Borate Waste Cement Matrices: Pore Solution and Solid Phase Characterization”. *Advances in Cement Research*, vol. 12, nº 1, 1-8.
- Intergovernmental Panel on Climate Change: Special report on Emissions 2001.<http://www.grida.no/climate>.
- Ley 10/1998, de 21 de Abril, de Residuos, BOE 96, de 22-04-98, Resolución de 13 de enero de 2000, de la Secretaría General de Medio Ambiente, por la que se dispone la publicación del Acuerdo de Consejo de Ministros, de 7 de enero de 2000, por el que se aprueba el Plan Nacional de Residuos Urbanos.
- McCaffrey, R., “Climate change and the cement industry”; *Global Cement and Lime Magazine: Environmental Special Issue* 2002.
- Macías, A., Goñi, S., Guerrero, A y Fernández, E., 1999. “Immobilization/Solidification of Hazardous Wastes in Cement Matrices”. *Materiales de Construcción*, vol. 49, nº 254, 5-16.
- Macías A., Fernández E., Goñi S., Guerrero A. y Lorenzo M.P., 1999 “Empleo de Residuos Urbanos de Incineración como Adición en Materiales de Construcción”, *Proceedings of V International Conference of the Chemistry of Anque. Solid, Liquid and Gaseous Wastes: Their Best Destination (III)*. ISBN:84-88233-19-1, vol. 1, 345-356.
- Macías A., Goñi S. y Guerrero A., 2001. “Valorización y Tratamiento de Cenizas y Escorias de Incineración de Residuos Sólidos Urbanos”, *Química e Industria*, 39-46, 2001
- Motzet, H. and Pöllmann, H., 1995. “The Usage of Alinite Cement for Waste Stabilization”. *International Congress on Waste Solidification- Stabilization Processes*. Nancy. France.
- Peña, R. Guerrero A., Goñi S. y Lorenzo M.P., 2003 “Hydrothermal Treatment of Industrial Wastes and Its Implication for Immobilizing Other Toxic Wastes”, *Cement’s Contribution to the Development in the 21st Century*, ISBN: 0-9584085-8-0, 2226-2233.
- Resolución del Consejo, de 24 de febrero de 1997, sobre una estrategia comunitaria de gestión de residus.
- Takuma, Y., Tsuchida, Y. and Uchida, S., 1997, “Characteristics and Hydration of Cement Produced from Ash from Incinerated Urban Garbage”, *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement*, vol. 3, Gothenbirg, Sweden, June 2-6, pp. 3ii118.