Desarrollo de aditivos para la minimización de emisiones de CO_2 por parte de la industria del cemento

Cinthya Redondo Soto. *Graduada en Química. Departamento Técnico de PROQUICESA.*
Ángel Alejandro Díaz del Cerro. *Ingeniero Químico. Departamento Técnico de PROQUICESA.*
Santiago Ramos Irala. *Ingeniero Químico. Director de Operaciones de PROQUICESA.*

La industria del cemento es responsable del 5% de las emisiones antropogénicas de CO_2, lo que equivale a 1.700 millones de toneladas al año. Por esto, debido a la gran tasa de emisiones que supone, es necesario el estudio de nuevas técnicas que permitan su reducción a nivel industrial. Los aditivos para la molienda del cemento son capaces de reducir el consumo energético en las cementeras, incrementando la eficiencia de los molinos de cemento, y permitiendo una disminución del contenido de clínker en el cemento, reduciendo con todo ello las emisiones de CO_2 del proceso de producción.

1. Introducción

El cemento pórtland es la segunda sustancia más empleada en el mundo, después del agua. Tanto es así que en 2018 fueron facturadas 4.100 millones de toneladas [1], y se espera que su demanda y producción siga aumentando, lo que implicaría un aumento en las emisiones de dióxido de carbono [2] (CO_2).

En la industria cementera, las emisiones de CO_2 están limitadas por la decisión de evaluación comparativa de la Comisión Europea de 2011 [3], la cual pretende reducir las emisiones de CO_2 un 30% en 2020.

Dentro del proceso de producción de cemento, la mayor tasa de emisiones se produce en la calcinación del clínker, tal y como se muestra en la Figura 1, mientras que el resto tiene su origen en los procesos de excavación, transporte, trituración y molienda.

Los aditivos para la molienda de cemento aumentan la eficiencia del proceso de trituración de material mediante la neutralización de la carga superficial de las partículas de cemento durante el proceso de molienda, reduciendo así la energía libre superficial del material molido [10].

Además, los aditivos de molienda son capaces de acelerar las reacciones de hidratación del cemento, aumentando por tanto la resistencia a compresión de este material a distintas edades de curado. Este efecto

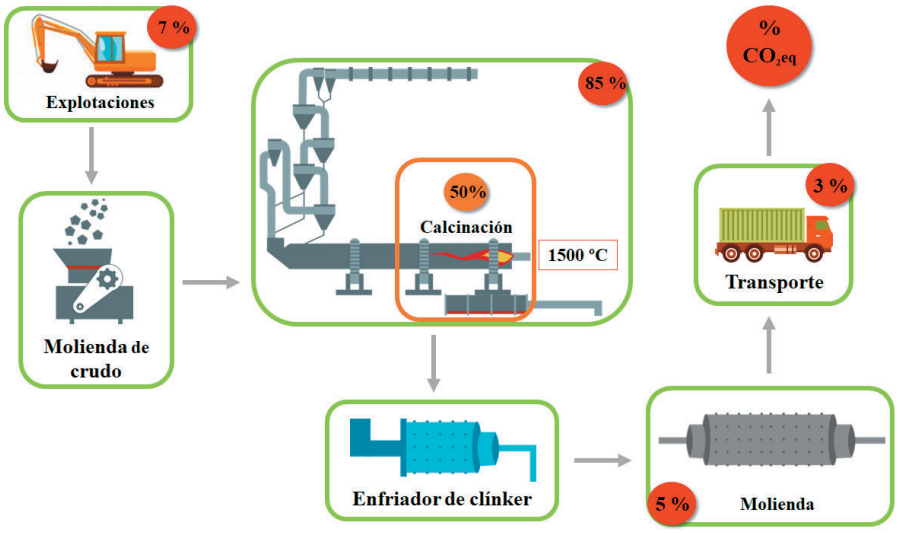

Figura 1. Diagrama del proceso de producción de cemento. Los círculos rojos indican las emisiones (%CO_2eq) asociadas con la fabricación[5].

Cemento

permite disminuir la cantidad de clínker en la receta del cemento, de forma que se conduce a una reducción de las emisiones de CO_2 por tonelada de cemento, no sólo en términos de ahorro energético en el proceso de molienda, sino además, derivada de un ahorro de clínker.

El mecanismo de adsorción de los aditivos sobre la superficie de las partículas de cemento se basa en fuerzas electrostáticas débiles que favorecen la repulsión y el impedimento estérico entre partículas, evitando su aglomeración y el efecto total o parcial del "coating" en las bolas del molino, aumentando así la eficiencia de la molienda [7].

PROQUICESA es una de las pocas empresas en el mundo dedicada por completo al desarrollo, fabricación y venta de aditivos para la industria del cemento. Actualmente, el departamento técnico de PROQUICESA se centra en el desarrollo de una nueva familia de aditivos capaces de promover un aumento especialmente significativo en las resistencias a compresión que permita minimizar las emisiones de CO_2 del proceso de producción de cemento, así como minimizar el coste energético [12]. Esta nueva generación de aditivos ayudará a reducir las emisiones de CO_2 al optimizar el proceso de producción y disminuir el porcentaje de clínker de los cementos a través de la mejora de la resistencia a compresión.

Con el fin de caracterizar el mecanismo de acción de los aditivos, se realizan técnicas de caracterización de materiales avanzadas, tales como, análisis térmicos simultáneos DSC/TGA para analizar la evolución de las reacciones de hidratación en el cemento, así como, microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX) para evaluar la microestructura de la pasta de cemento mediante comparación entre varios aditivos. Estos ensayos se realizan tanto en cemento seco como en pastas de cemento con una relación agua/cemento de 0,4 (p/p), evaluando los resultados a 2, 7 y 28 días de curado.

2. Resultados y discusión

La caracterización física (finuras, resistencias a compresión y Vicat), de los cementos fabricados en la planta piloto de PROQUICESA, se llevaron a cabo de acuerdo a las diferentes Normas Europeas (UNE-EN). Por otro lado, los ensayos de caracterización estructural y de análisis térmico fueron llevados a cabo en los Servizos de Apoio á Investigación (SAI) en La Coruña y en el Centro de Investigacions Tecnoloxicas (CIT) en Ferrol, respectivamente.

La composición de los aditivos empleados en este estudio se muestra en la Tabla 1.

2.1 Ensayos de granulometría

La representación de la evolución de la finura del cemento R32 µm (%) con el tiempo de molienda (min.) del cemento producido a escala piloto se muestra en las Figuras 2A-2B.

Los aditivos probados han demostrado un efecto coadyuvante muy destacado, presentando valores de velocidad de reducción del tamaño de partícula (CR32) muy superiores a los obtenidos en el blanco. Entre ellos, los aditivos C y D presentaron los rendimientos más notables en términos de eficiencia de molienda.

Las propiedades granulométricas de los cementos (Blaine, R32 µm y R45 µm), el tiempo de molienda del ensayo y la velocidad de reducción del tamaño de partícula (CR32) se muestran en la Tabla 2, además del porcentaje de mejora del poder coadyuvante (ΔCR32). Hay que tener en cuenta que la dosis de aditivo empleada durante las pruebas es siempre constante (480 ppm).

Como se muestra en la Tabla 2, el tiempo de molienda se reduce con respecto al blanco en todos los casos, al aumentar la velocidad de reducción de tamaño de partícula (CR32), lo que implica una mayor eficiencia de la molienda de cemento, debido a la acción de los aditivos.

Tabla 1. Tipología de los aditivos para cemento.

	Aditivo A	Aditivo B	Aditivo C	Aditivo D
Agua (%)	30-40	20-30	-	5-15
Compuestos orgánicos (%)	50-60	60-70	85-95	85-95
Ácido (%)	5-15	5-15	5-15	-

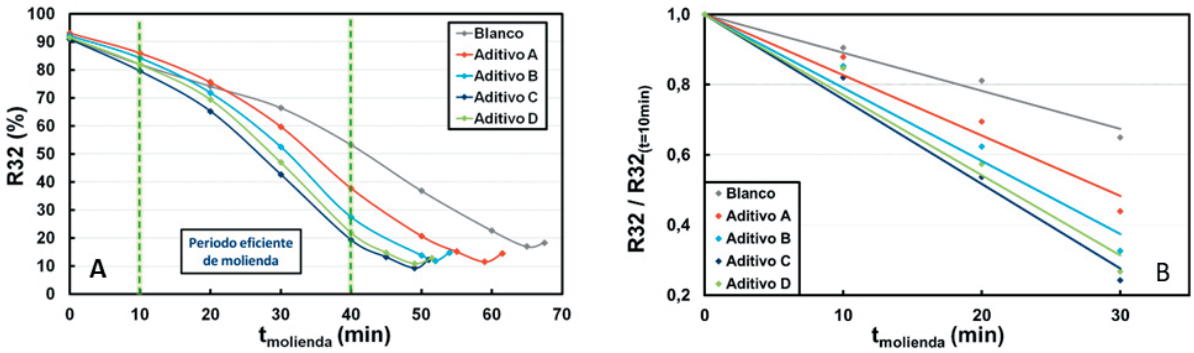

Figura 2. Comparación de cementos aditivados frente al cemento sin aditivar (blanco) a partir del residuo en un tamiz de 32 µm (A) y de la velocidad de reducción de tamaño de partícula (B).

Tabla 2. Resultados de la finura obtenidos para el cemento molido con diferentes aditivos frente al blanco.

Aditivo	Tiempo de molienda (min.)	Blaine (cm^2/g)	R32µm (% Peso)	R45µm (% Peso)	C_{R32} ($min.^{-1}$)	ΔC_{R32} (%)
Blanco	67,5	5.163	18,4	9,0	0,0109	-
A	61,5	4.949	14,6	7,4	0,0172	58
B	54,0	4.819	14,8	6,9	0,0209	91
C	50,5	4.884	12,8	5,9	0,0229	110
D	51,5	4.893	12,8	5,9	0,0241	121

Los aditivos C y D logran las tasas de reducción de tamaño de partícula más altas (poder coadyuvante) mejorando un 110 y 121% con respecto al blanco. Esto implica una reducción del tiempo de molienda con respecto al blanco de 17 minutos (25%), lo que supone, desde el punto de vista industrial, una mejora significativa en la eficiencia energética del proceso de molienda, que conllevaría la minimización de las emisiones de CO_2 en cementeras.

2.2 Ensayos de resistencia a compresión

Los resultados de resistencia a compresión (RC) se muestran en la Tabla 3, presentando los valores de MPa alcanzados por los cementos molidos con diferentes aditivos, a las edades de curado de 2, 7 y 28 días. También se indica el porcentaje de mejora provocado por el efecto de los aditivos de molienda.

Esos resultados implican un aumento notable de las RC en este cemento, lo que permitiría un incremento de sus prestaciones, o una reducción en el factor CK del cemento, que haría posible una importante reducción de las emisiones de CO_2 asociadas a su producción.

Los aditivos C y D logran los mejores resultados en cuanto a RC, con la diferencia de que, a 2 y 7 días de curado el aditivo C permite conseguir un resultado ligeramente superior, mientras que a 28 días de curado, el aditivo D presenta RC mayores que el aditivo C. La diferencia entre la formulación de estos dos aditivos es el contenido de ácido, por lo que, en vista a los resultados obtenidos, la RC a los 2 días se mejoraría con aditivos que contienen sales orgánicas en su formulación, mientras que a 28 días de curado se optimizan los resultados con aditivos que presenten una mayor concentración de compuestos orgánicos libres.

2.3 Análisis térmico

La técnica de análisis térmico permite explicar el mecanismo de acción de los aditivos en las reacciones de hidratación del cemento. Para ello, se empleó el DSC-TGA

Tabla 3. Datos de resistencia a compresión a 2, 7 y 28 días de curado.

Aditivo	Resistencia a compresión (MPa)								
	2 Días			7 Días			28 Días		
	RC (MPa)	Δ RC (MPa)	Δ RC (%)	RC (MPa)	Δ RC (MPa)	Δ RC (%)	RC (MPa)	Δ RC (MPa)	Δ RC (%)
Blanco	23,2	-	-	34,1	-	-	44,6	-	-
A	24,8	1,6	7	35,6	1,5	4	46,7	2,1	5
B	25,7	2,5	11	37,8	3,7	11	48,0	3,4	8
C	27,3	4,1	18	38,3	4,2	12	50,1	5,5	12
D	26,7	3,5	15	38,4	4,3	13	51,3	6,7	15

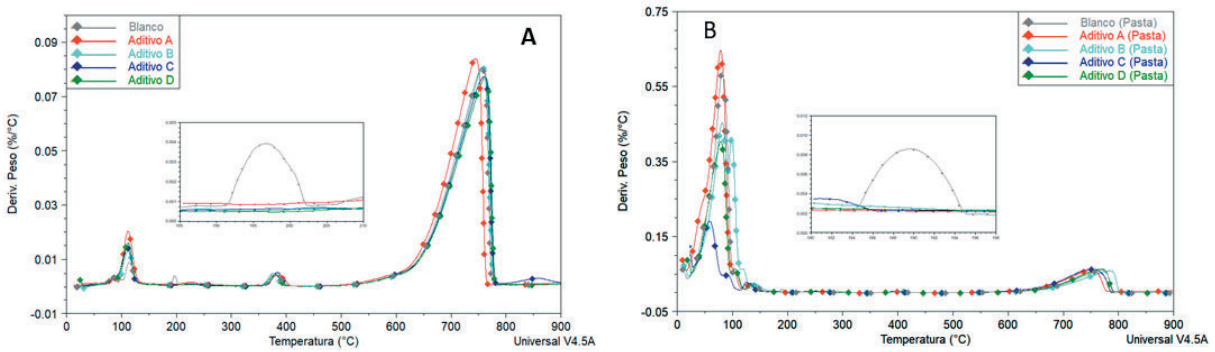

Figura 3. Análisis térmico. Derivada de la pérdida de peso del cemento seco (A) y en pastas (B) con diferentes aditivos y el blanco.

simultáneo de TA Instruments SDT 2960, con 100-120 mg de muestra y una velocidad de calentamiento de 10 ºC/min. hasta 1.100 ºC, usando crisoles de alúmina, bajo el flujo de 100 ml/min. de nitrógeno seco.

Se realizaron y compararon los análisis de las muestras de cemento seco, pastas de cemento con relación agua/cemento de 0,4 (p/p) y pastas de cemento con la misma relación a/c curadas a 2, 7 y 28 días, con el fin de evaluar la influencia de los aditivos en el cemento durante el propio proceso de molienda, y en el desarrollo de las reacciones de hidratación.

La derivada de la pérdida de peso que se muestra en la Figura 3, da información sobre los procesos que ocurren durante la rampa de temperatura. En el caso del cemento en seco (A), se observan tres picos principales para el cemento molido con aditivos, mientras que en el blanco se detecta un pico adicional a 200 ºC. Por otro lado, en el caso de las pastas de cemento (B), desaparecen los picos alrededor de 400 ºC y ganan importancia los de 100 ºC. También se observa el pico a 200 ºC solo en el ensayo con el blanco.

Los picos de alrededor de 100 ºC en el cemento seco se deben a la deshidratación de yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Este proceso se divide en tres pasos, implicando la formación de un hidrato intermedio $CaSO_4 \cdot 0{,}15H_2O$, que solo aparece en el blanco alrededor de los 200 ºC. Este pico no está presente en el cemento aditivado, debido a que el aditivo impide la aglomeración de las partículas (por tanto se tiene una mayor superficie específica), a la vez que acelera la reacción de deshidratación del yeso por medio de la formación de un complejo orgánico con el C_3A, evitando la formación del hidrato intermedio y acelerando la reacción de formación de la fase AFt.

Por otro lado, alrededor de 400 ºC, se produce la descomposición final del yeso semihidratado ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$) en anhidrita ($CaSO_4$).

En el caso de las pastas de cemento, los picos entre 50–100 ºC son debidos a múltiples procesos, tales como, la pérdida de agua libre presente en las pastas, a la deshidratación del yeso y, en menor medida, a la formación de gel CSH y AFt formados en las primeras reacciones de hidratación del cemento. El aditivo C presenta menor intensidad en la pérdida de agua libre, lo que sugiere una mayor aceleración de las reacciones de hidratación en el cemento, y por lo tanto, un mayor consumo de agua libre para formar fases hidratadas de cemento, lo que explicaría el mayor resultado de RC a 2 días, obtenido para este aditivo.

Debido al contenido de agua en las pastas de cemento, no se produce la formación del yeso semihidratado, ya que, en este caso, el yeso se habría disuelto, comenzando a precipitar, para formar posteriormente AFt.

En torno a 700 ºC, los picos, tanto en cemento como en pastas, se deben a la descomposición de la calcita ($CaCO_3$) en CO_2 y CaO. De manera adicional, en cemento seco, se muestra un pico alrededor de 850 ºC en el aditivo C debido a la descomposición del $CaCO_3$ localizado en la estructura interna del cemento, lo que podría deberse a que el aditivo C da lugar a una microestructura con mayor densidad donde quedarían atrapadas fases como la calcita, desplazando el pico a 850 ºC.

La Figura 4 representa el flujo de calor de los cementos secos y las pastas de cemento. En el cemento seco con el aditivo C (Figura 4(A)), se observa un proceso exotérmico alrededor de 650 ºC, al contrario que en los demás aditivos y el blanco. Este proceso podría deberse a que el aditivo C provoca una reacción previa a las reacciones de hidratación como tal, de forma que la fase de aluminato podría reaccionar con parte del yeso dihidratado, dando lugar a AFt y/o AFm ($C_3A \cdot C\bar{S} \cdot H_{12}$), (ecuaciones 1-3).

$$C_3A \xrightarrow{\text{aditivo C}} C_4AH_{13} \qquad \text{(Ec. 1)}$$

$$C_4AH_{13} + C\bar{S}H_2 \longrightarrow C_3A \cdot 3C\bar{S} \cdot H_{32} \qquad \text{(Ec. 2)}$$

$$C_3A \cdot 3C\bar{S} \cdot H_{32} + C\bar{S}H_2 \longrightarrow C_3A \cdot C\bar{S} \cdot H_{12} \qquad \text{(Ec. 3)}$$

El pico exotérmico desaparece en las pastas de cemento, como se observa en la Figura 4(B), ya que la presencia de agua promueve la disolución y posterior reacción del yeso y el C_3A, reduciendo la cantidad de yeso libre y favoreciendo la formación de AFt.

En la Figura 5, se pueden ver cuatro picos principales para la pasta de cemento a todas las edades de curado. Además, empleando el aditivo B, a 2 y 7 días se observa otro pico alrededor de 800 ºC, sin embargo, a los 28 días de curado, no aparece ningún pico en este rango de temperatura.

Alrededor de los 100 ºC, aparecen algunos picos debido a la pérdida de agua libre, pero en mayor parte a la deshidratación del gel CSH y AFt. La deshidratación del gel CSH ocurre a unos 120 ºC, y se pueden obtener dos fases diferentes como resultado de esta descomposición: tobermorita ($Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot nH_2O$) y jenita ($Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6 \cdot 8H_2O$).

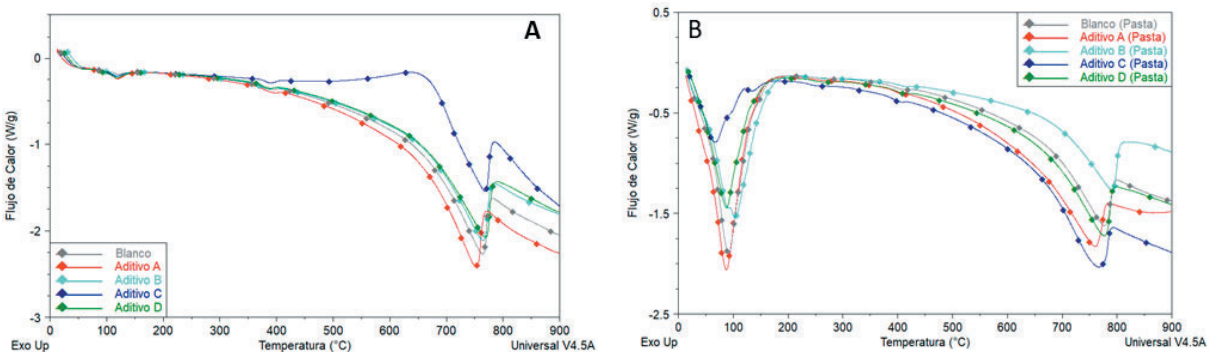

Figura 4. Flujo de calor de cemento seco (A) y pasta (B) con diferentes aditivos y el blanco.

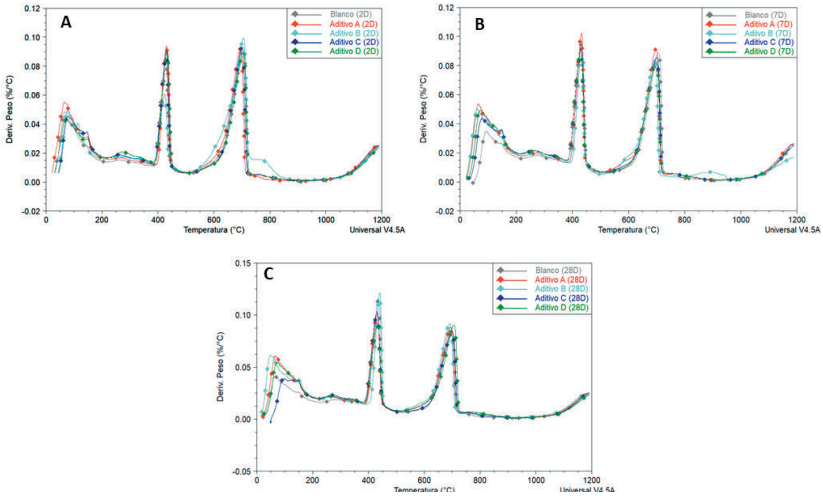

Figura 5. Derivada de la pérdida de peso en las pastas de cemento a los 2 (A), 7 (B) y 28 (C) días de curado con diferentes aditivos y el blanco.

Cabe destacar que a 7 y 28 días, el blanco presenta la menor altura de pico en este rango de temperaturas. Esto pone de manifiesto la menor formación de gel CSH y mayor formación de portlandita, como se estudiará posteriormente con los resultados de PXRD.

Existe un pico adicional en el aditivo B a 2 y 7 días de curado alrededor de 800-900 ºC (Figura 4(A)). La composición del aditivo B promovería, a edades tempranas, la formación de gel CSH en lugar de portlandita, por lo que el agua estructural aumentaría y las fases de tobermorita y jenita, además de poder estar presentes en la composición del clínker, podrían formarse a alta temperatura por descomposición de dicho gel CSH.

2.4 Microscopía de barrido electrónico

La morfología de las diferentes fases que aparecen en las muestras de cemento se estudia por microscopía electrónica de barrido, acoplada a espectroscopía de dispersión de energía (SEM-EDS) en el microscopio JEOL JSM 6400.

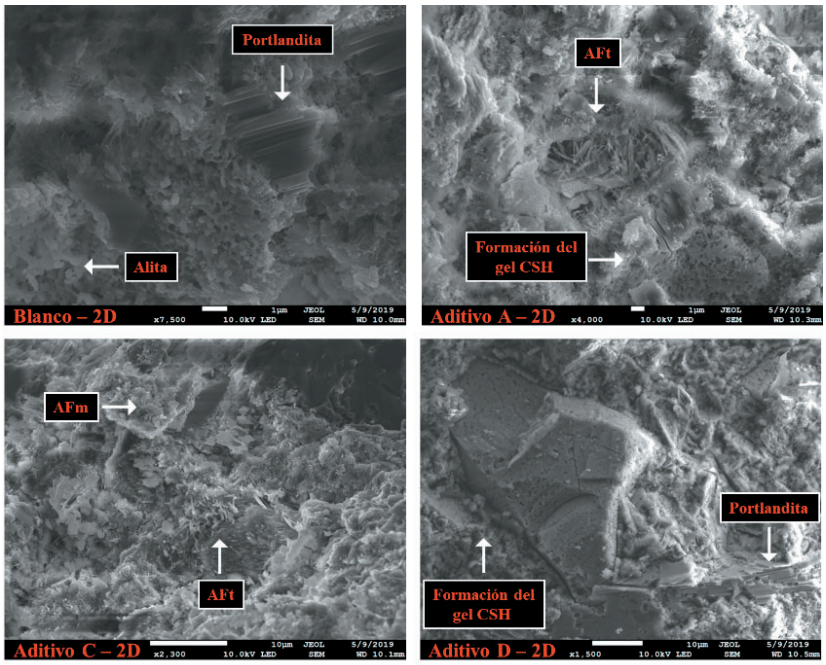

Figura 6. Comparación de imágenes SEM a 2 días de curado del blanco y cementos con aditivo A, C y D, respectivamente.

Comparando las imágenes SEM a los 2, 7 y 28 días de curado, es posible estudiar la influencia de los aditivos, centrándose en la porosidad, hidratación y formación o desaparición de fases (AFt, portlandita, gel CSH, fases anhidras, etc.).

En base a las observaciones realizadas, se contempla que la presencia de ácido en los aditivos favorecería la densificación del AFt, por lo que la porosidad del cemento se reduciría a 2 días (Figura 6). Esto sucede porque el ácido interactúa con los compuestos orgánicos, que tienen cierto carácter básico, neutralizando la diferencia de carga entre las superficies de la AFt, por la formación de iones. Este fenómeno minimizaría la porosidad del cemento, causando un aumento de la resistencia a la compresión a 2 días, como se muestra en el apartado 2.2 de este artículo.

Los aditivos formulados con compuestos orgánicos y ácidos reaccionan con el yeso potencialmente soluble en el cemento, favoreciendo la hidratación de las fases aluminato y potenciando la formación de AFt a 2 y 7 días de curado. Este efecto se observa de manera más notable con el aditivo C, ya que posee una concentración más elevada de compuestos orgánicos y ácido, mientras que en los casos A y B, se observa fase C_3A aún sin reaccionar, mientras que en el aditivo D, que no contiene ácido, se observa la fase C_4AF, también sin reaccionar.

El uso de aditivos promueve la densificación de la estructura de gel CSH, llegando a completar la hidratación a los 28 días de curado. La densificación del gel provoca la disminución de la porosidad (Figura 8). Además, se puede observar que a 28 días siguen apareciendo fases sin reaccionar, sobre todo en el blanco y en el aditivo A. Sin embargo, para los aditivos C y D, se observa una alta formación de portlandita y gel CSH, la cual explicaría el mejor resultado de RC a 28 días obtenido por estos aditivos.

2.5 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X en polvo (PXRD) a temperatura ambiente se realizó en un difractómetro Siemens D-5000, usando radiación Cu Kα (k = 1.5418 Å).

Los resultados de PXRD se muestran en la Figura 9, donde se representan las fases más importantes presentes en las pastas de cemento a los 2, 7 y 28 días de curado, con diferentes aditivos y el blanco.

La alita y la belita son las fases con mayor presencia en el clínker. Las reacciones de hidratación de estas fases cristalinas tienen diferentes cinéticas pues la reacción de hidratación de la alita comienza antes que la hidratación de la belita, tal y como se muestra en la Figura 9. La disminución o el aumento de estas fases a distintos tiempos de curado pone de manifiesto la formación de fases amorfas como el gel CSH, que no son detectadas con PXRD, o bien de la portlandita, cuya evolución sí se puede estudiar mediante esta técnica.

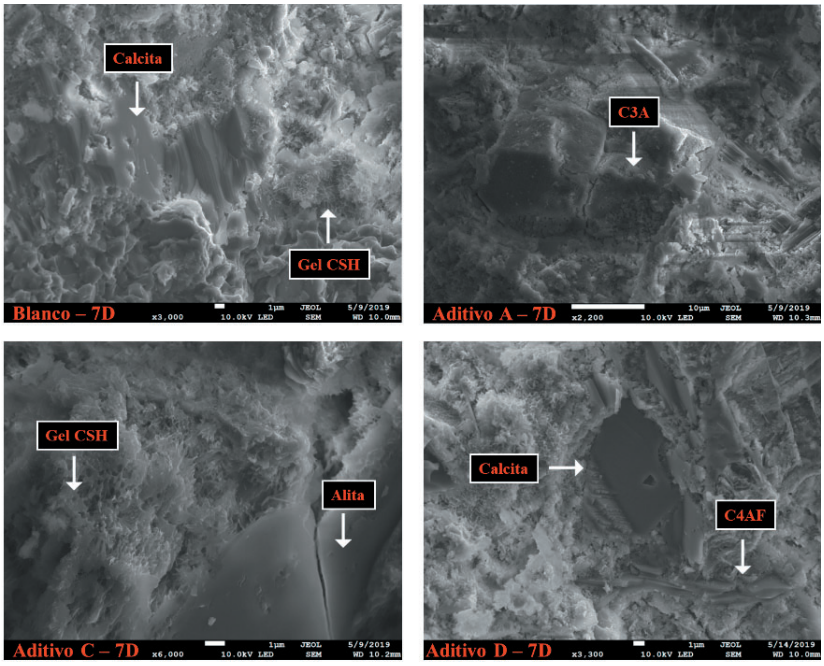

Figura 7. Comparación de imágenes SEM a 7 días de curado del blanco y cementos con aditivo A, C y D, respectivamente.

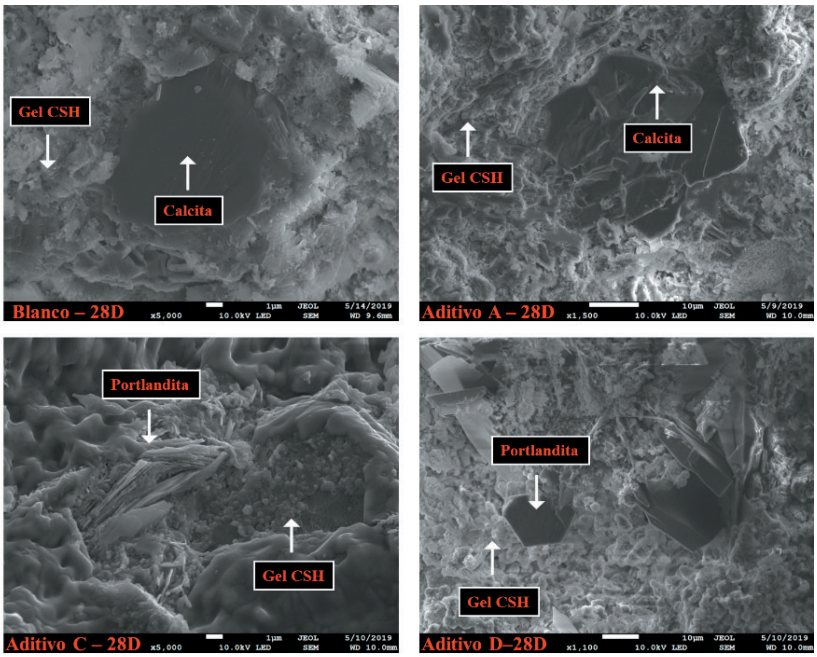

Figura 8. Comparación de imágenes SEM a 28 días de curado del blanco y cementos con aditivo A, C y D, respectivamente.

La presencia de aditivo parece disminuir el contenido de la fase portlandita en el cemento, a 7 y 28 días de curado, esto se explicaría por un aumento de la interacción Ca/Si, que promovería, por tanto, la formación de gel CSH.

La velocidad de formación de portlandita a edades iniciales aumenta de forma destacada en los cementos aditivados con respecto al blanco, produciendo un incremento de la RC a 2 días. Mientras, a 7 y 28 días de curado, se observa un aumento significativo de esta fase en el blanco debido a la baja movilidad de Ca^{2+} y Si^{4+} por la ausencia de aditivo, provocando así una menor formación de gel CSH y obteniendo, por tanto, menores resistencias a la compresión que en el caso de los aditivos.

En todos los ensayos realizados, la calcita permanece constante debido a su acción como "filler", empleada para dispersar los granos de clínker, acelerar la hidratación del cemento y rellenar los huecos intergranulares, obteniendo pastas de cemento más compactas y homogéneas, pero permaneciendo inerte durante el proceso de hidratación.

En todos los casos, excepto con el aditivo C, la mayor cantidad de fase alita se muestra a los 2 días de curado, y luego disminuye hasta 7 días por la hidratación de esta fase. Sin embargo, para el aditivo C, la reacción de hidratación de alita se acelera antes de los 2 días de curado, por lo que la cantidad de alita no hidratada es prácticamente constante a 2, 7 y 28 días de curado. Esto explicaría el aumento de las RC a 2 días de curado para el aditivo C.

Por otro lado, debido a la baja cinética de la reacción de hidratación de la belita, su reacción es más acuciada a partir de los 7 días de curado, tanto en los cementos aditivados como en el blanco.

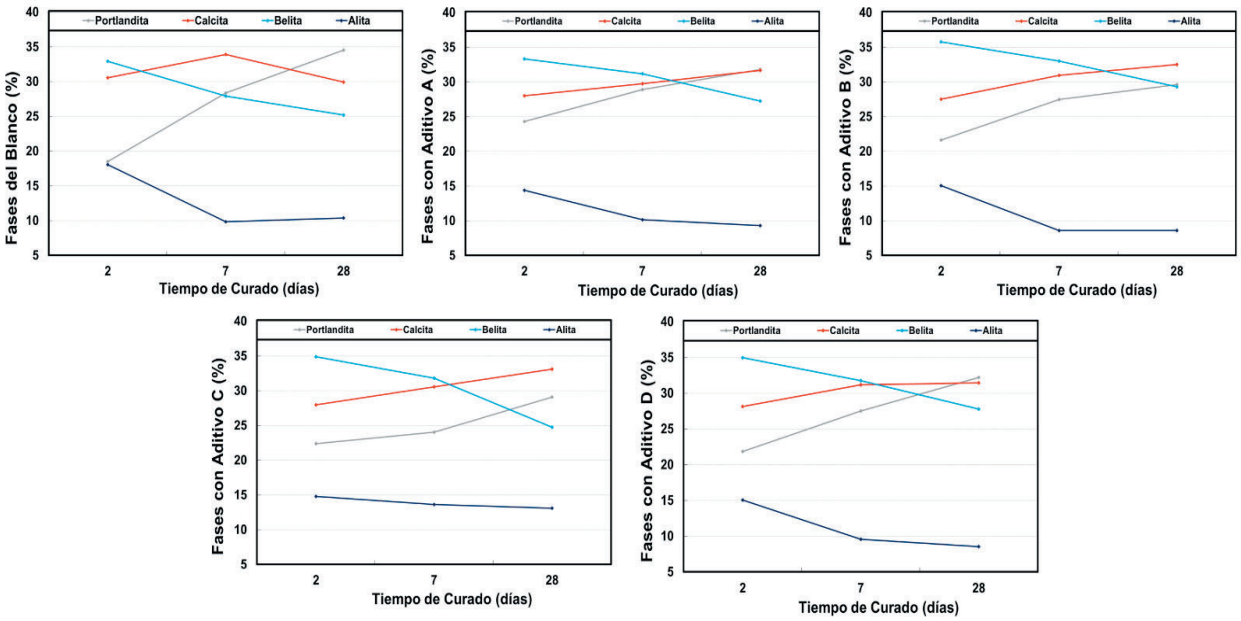

Figura 9. Porcentaje de fases de cemento a los 2, 7 y 28 días de curado con diferentes aditivos y el blanco.

3. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos, se concluye que el uso de aditivos de molienda de PROQUICESA permite reducir las emisiones de CO_2 en el proceso de fabricación de cemento.

La reducción de las emisiones de CO_2 por el uso de aditivos se consigue con la disminución del factor de clínker, gracias al aumento de las resistencias a compresión, alcanzando cifras superiores al 12% de mejora a todas las edades.

Por otro lado, se ha observado un destacado aumento de producción debido al uso de aditivos de PROQUICESA, reduciendo el tiempo de molienda por encima de un 20% sin alterar la calidad del cemento. Esto conllevaría una disminución de las emisiones gracias a la optimización del proceso de molienda.

El aditivo que mejores prestaciones ha proporcionado a edades iniciales es el aditivo C, como consecuencia de la adición de ácido, que promueve la densificación de la fase de etringita, minimizando la porosidad y aumentando la RC a 2 días. Este aditivo promueve la conversión de AFt en AFm mediante la formación de un complejo entre el yeso y los compuestos orgánicos en cemento seco. Además, acelera la reacción de la alita según PXRD.

Por otro lado, la formación de gel CSH debido a la acción del aditivo D proporciona el mayor aumento a edades finales de curado por su mayor contenido de compuestos orgánicos libres, que conllevaría una mayor conversión de $Ca(OH)_2$ a gel CSH, y la mayor densificación de este último.

4. Referencias

[1] International Energy Agency. Disponible en https://www.iea.org/tcep/industry/cement/

[2] Scrivener, K.L.; John, V.M. y Gartner, E.M. "Eco-Efficient Cements: Potential, Economically Viable Solutions for a Low-CO_2, Cement-Based Materials Industry". United Nations Environment Programme: Paris, 2016.

[3] European Commission. Disponible en https://ec.europa.eu/clima/policies/ets/allowances/industrial_en

[4] Hasanbeigi, A. "Emerging Energy-Efficiency and CO_2 Emission-Reduction Technologies for Cement and Concrete Production A Technical Review". Renew. Sustain. Energy Rev., 2012, 19.

[5] Maddalena, R.; Roberts, J.J. y Hamilton, A. "Can Portland Cement Be Replaced by Low-Carbon Alternative Materials? A Study on the Thermal Properties and Carbon Emissions of Innovative Cements". J. Clean. Prod., 2018, 186, 933–942.

[6] Pérez-Velázquez, A.; Pérez-Calvo, J.-F. y Martín-Rubio, J. "Getting Ahead With Grinding Aids". World Cement, 2009, 9.

[7] PROQUICESA. "Study for the Development of Tailor Made Additives Suitable for the Grinding". Octubre de 2018.

[8] Kaplan, G.; Yildizel, S.A.; Memiş, S. y Öztürk, A.U. "The Optimization of Calcareous Fly Ash-Added Cement Containing Grinding Aids and Strength-Improving Additives". Adv. Civ. Eng., 2018, 1–9.

[9] Katsioti, M.; Tsakiridis, P.E.; Giannatos, P.; Tsibouki, Z. y Marinos, J. "Characterization of Various Cement Grinding Aids and Their Impact on Grindability and Cement Performance". Constr. Build. Mater., 2009, 23 (5), 1954–1959.

[10] Toprak, N.A. y Benzer, A.H. "Effects of Grinding Aids on Model Parameters of a Cement Ball Mill and an Air Classifier". Powder Technol., 2019, 344, 706–718.

[11] PROQUICESA. Disponible en http://www.proquicesa.com

[12] Pérez-Velázquez, A.; Pérez-Calvo, J.F.; Rubio-Martín, J. "Low Cost Grinding Aids for Cement". World Cement, 2009, 9.