



UNIVERSIDAD DE JAÉN
ESCUELA POLITÉCTINICA SUPERIOR DE JAÉN

Trabajo Fin de Grado

VALORIZACIÓN DEL RESIDUO GENERADO EN CENTRALES TÉRMICAS COMO MATERIA PRIMA DE MATERIALES CERÁMICOS SOSTENIBLES.

Alumno: JUAN ANTONIO SANDALIO PÉREZ

Tutora: Dolores Eliche Quesada
Dpto: Ciencia de los Materiales e Ingeniería
Metalúrgica

JUNIO, 2017



Universidad de Jaén
Escuela Politécnica Superior de Jaén
Departamento de Informática

Doña DOLORES ELICHE QUESADA, tutora del Trabajo Fin de Grado titulado: VALORIZACIÓN DEL RESIDUO GENERADO EN CENTRALES TÉRMICAS COMO MATERIA PRIMA DE MATERIALES CERÁMICOS SOSTENIBLES., que presenta JUAN ANTONIO SANDALIO PÉREZ, autoriza su presentación para defensa y evaluación en la Escuela Politécnica Superior de Jaén.

Jaén, JUNIO de 2017

El alumno:

JUAN ANTONIO SANDALIO PÉREZ

La tutora:

DOLORES ELICHE QUESADA

ABSTRACT

The work presented in this report “Valorization of thermal plants wastes as new sustainable ceramic materials”, is part of a research project named “Valorization of different kinds of ashes in order to obtain new sustainable ceramic materials” which is carried out at the área of Materials Science and Metallurgical Engineering of the University of Jaén.

Sustainable use and disposal of industrial wastes could help to reduce their negative effects on the environment. The thermoelectric power plants in Spain generate more than 9.5 million tons per year, of which only 20% are used for different applications. A significant quantity of the coal fly ash, mixed with heavy metals and toxins, is currently stored in landfills and ash lagoons, thus, can result a risk to the surrounding environment causing significant environmental impacts.

A considerable effort is being done worldwide on the reuse of coal combustion fly ashes as a source of alternative raw materials to produce new materials such as cement, concrete, zeolites, glass-ceramics, adsorbents for cleaning of flue gas, lightweight aggregate, road subbase, and clay bricks.

On the other hand, fly ash is pozzolanic thus its vitreous phase can react with lime to form hydration products that contribute to the development of the mechanical resistances in cementitious systems. The lime manufacturing process produces large CO₂ emissions due to its chemical transformation and the amount of energy required for incineration at high temperatures.

In this work is investigated the use of coal fly ash as raw material for the manufacture of two construction materials: fired clay bricks and silico-calcareous bricks. Fired clay bricks were manufactured using different waste ratios (0-50%), moulded at 10 MPa and fired at 1000 °C (4 h). Silico-calcareous bricks were prepared using as raw material two wastes: coal fly ash (CFA) and “geosilex”(G), a lime which comes entirely from acetylene industry waste. Different proportions coal fly ash (80-30 wt%) – geosilex (20-70 wt%) were investigated. Raw materials were moulded at 10 MPa and cured in water 28 days. Some physical, mechanical and environmental

properties of CFA-clay bricks and CFA-Geosilex bricks were studied following standard procedures. The results indicate that the incorporation of up to 20 wt % of CFA produced fired clay bricks with physical and mechanical properties similar to control bricks without waste. However, additions of a higher residue amount (30-50 wt %) resulted in a more pronounced decrease in mechanical properties (between 25-50 %) due to the increase in open porosity.

The technological characterization of the silico-calcareous bricks indicated that as the coal fly ash content decreases, the bulk density and water absorption are reduced. Silico-calcareous bricks containing between 40-60 wt% of coal fly ash have the highest values of compressive strength (between 45.8-42.8 MPa). These silico-calcareous bricks, 60CFA-40 G, 50CFA-50 G and 40CFA-60 GC, presented the optimum amount of pozzolanic materials (SiO_2 and Al_2O_3) present in the coal fly ash and calcium hydroxide present in the geosilex to give rise to calcium silicate hydrates and calcium aluminate hydrates, responsible for the mechanical resistance of the construction materials.

Therefore, CFA-clay bricks and silico-calcareous CFA-G bricks presented optimal technological properties that meet the quality standards.

ÍNDICE

1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCIÓN.....	3
2.1. ARCILLAS	4
2.1.1. <i>Industria cerámica de arcilla cocida</i>	5
2.1.2. <i>Normativa ambiental sobre gestión de residuos</i>	7
2.1.3. <i>Industria cerámica en Bailén</i>	7
2.2. CENIZAS DE CARBÓN PROCEDENTES DE CENTRALES TÉRMICAS	8
2.2.1. <i>Volumen y distribución del residuo.....</i>	9
2.2.2. <i>Cenizas volantes</i>	11
2.2.3. <i>Procesado de cenizas tras su extracción</i>	13
2.2.4. <i>Consideraciones medioambientales</i>	13
2.2.5. <i>Aspectos económicos.....</i>	14
2.2.6. <i>Aspectos legales.....</i>	14
2.2.7. <i>Central térmica Litoral de Almería (Carboneras).....</i>	15
2.3. GEOSILEX.....	16
2.4. BLOQUES SÍLICO-CALCÁREOS	17
2.5. VALORIZACIÓN DE CENIZAS VOLANTES DE CARBÓN EN MATERIALES CERÁMICOS.....	18
3. OBJETIVOS	20
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	21
4.1. ARCILLA	21
4.2. CENIZAS DE CARBÓN	22
4.3. GEOSILEX.....	23
4.4. CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS	23
4.4.1. <i>PH.....</i>	23
4.4.2. <i>Contenido en materia orgánica y carbonatos.....</i>	24
4.4.3. <i>Superficie específica y densidad relativa</i>	24
4.4.4. <i>Análisis elemental CNHS</i>	25
4.4.5. <i>Difracción de Rayos X (DRX)</i>	26
4.4.6. <i>Espectroscopia infrarroja (FTIR)</i>	26
4.4.7. <i>Estudio microestructural (SEM).....</i>	27
4.5. CONFORMACIÓN DE LADRILLOS.....	27
4.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS LADRILLOS CONFORMADOS	30
4.6.1. <i>Dimensiones de las probetas</i>	30
4.6.2. <i>Pérdida de peso tras sinterización y contracción lineal</i>	30
4.6.3. <i>Densidad aparente y porosidad aparente</i>	31
4.6.4. <i>Absorción y succión de agua.....</i>	31
4.6.5. <i>Resistencia a la compresión.....</i>	32
4.6.6. <i>Test de lixiviación</i>	33
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
5.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS.	35
5.1.1. <i>PH , superficie específica y densidad relativa.....</i>	35
5.1.2. <i>Análisis CNHS y contenido en materia orgánica y carbonatos.....</i>	35
5.1.3. <i>Difracción de Rayos X (DRX).....</i>	37
5.1.4. <i>Estudio microestructural (SEM).....</i>	40

5.2.	CARACTERIZACIÓN DE LOS LADRILLOS	43
5.2.1.	<i>Pérdida de peso tras sinterización y contracción lineal de los ladrillos cocidos</i>	45
5.2.2.	<i>Densidad aparente, porosidad aparente y absorción de agua</i>	46
5.2.3.	<i>Succión</i>	49
5.2.4.	<i>Resistencia la compresión.....</i>	50
5.2.5.	<i>Test de lixiviación</i>	52
5.2.6.	<i>Estudio microestructural (SEM).....</i>	53
5.2.7.	<i>Difracción de Rayos X</i>	55
5.2.8.	<i>Espectroscopia infrarroja (FTIR)</i>	57
6.	EVALUACIÓN ECONÓMICA	60
6.1.	PRECIO UNITARIO DE LOS MATERIALES	60
6.2.	LADRILLOS DE ARCILLA COCIDA.....	61
6.3.	LADRILLOS SÍLICO-CALCÁREOS	61
7.	CONCLUSIONES.....	63
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	65

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Datos de producción de cenizas volantes y de hogar en España Y Europa en diferentes años.....	10
Tabla 2.2 Clasificación de cenizas volantes según contenido en Cal	12
Tabla 4.1 Cantidad de agua añadida a la mezcla cenizas/arcilla.....	28
Tabla 4.2 Cantidad de agua añadida a la mezcla cenizas/geosilex.....	29
Tabla 5.1 Valores de pH, área superficial y densidad relativa de las materias primas	35
Tabla 5.2 Materia orgánica y análisis elemental (CNHS-O) de los residuos	36
Tabla 5.3 Composición química de la arcilla, las cenizas volantes de carbón y del geosilex	37
Tabla 5.4 Distribución de tamaño de partículas de la arcilla y residuos CVC y geosilex	43
Tabla 5.5 Contracción lineal y pérdida de peso tras sinterización.....	46
Tabla 5.6 Densidad aparente, porosidad aparente y absorción de agua de los ladrillos Arcilla-CVC.....	48
Tabla 5.7 Densidad aparente, porosidad aparente y absorción de agua de los ladrillos CVC-Geosilex	48
Tabla 5.8 Succión de agua de los ladrillos Arcilla-CVC	50
Tabla 5.9 Succión de agua de los ladrillos sílico-calcáreos CVC-Geosilex	50
Tabla 5.10 Resistencia a compresión de los ladrillos Arcilla-CVC	51
Tabla 5.11 Resistencia a compresión de los ladrillos sílico-calcáreos (CVC-Geosilex)-	52
Tabla 5.12 . Resultados del ensayo de lixiviación de metales pesados mediante test TCLP (método EPA 1311).....	53

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Ubicación de las Centrales Térmicas españolas productoras de cenizas.	11
Figura 4.1 (a) Arcilla roja, rubia y gris. (b) Mezcla de las tres arcillas empleado en este estudio	21
Figura 4.2 Molino de martillos.....	22
Figura 4.3 Cenizas volantes de carbón	22
Figura 4.4 Geosilex	23
Figura 4.5 Curva de calentamiento en el proceso de cocción.....	29
Figura 4.6 Puntos de medición de las probetas	30
Figura 5.1 DRX de la arcilla cruda	38
Figura 5.2 DRX de las cenizas de carbón.....	39
Figura 5.3 DRX de geosilex.....	39
Figura 5.4 Micrografía SEM-EDAX de la arcilla empleada.....	40
Figura 5.5 Micrografía SEM-EDAX de las CVC	41
Figura 5.6 SEM-EDAX de geosilex.....	42
Figura 5.7 Distribución de tamaño de partícula de la arcilla, CVC y geosilex.....	43
Figura 5.8 Ladrillos de arcilla-CVC (a) antes del proceso de cocción y (b) después del proceso de cocción.	44
Figura 5.9 (a) Ladrillos sílico-calcáreos CVC-G. (b) Ladrillos agrietados tras el proceso de curado.	45

Figura 5.10 Micrografía SEM de los ladrillos cocidos A; A-20CVC y A-50CVC.....	54
Figura 5.11 Micrografía SEM-de los ladrillos sílico-calcareos 80CVC-20G; 50CVC-50G y 30CVC-70G.....	55
Figura 5.12 DRX de los ladrillos CVC-A	56
Figura 5.13 DRX ladrillos CVC-G	57
Figura 5.14 Espectroscopia ladrillos cementantes 30CVC-70G.....	58
Figura 5.15 Superposición de espectroscopia de ladrillos cementantes CVC-Geosilex.....	59
Figura 6.1 Coste de materias primas.....	60
Figura 6.2 Comparativa del coste de materias primas para 1 tonelada de ladrillos con composición 100%A y 80%A-20%CVC	61
Figura 6.3 Comparativa del coste de materias primas para 1 tonelada de ladrillos con composición 60%CVC-40%G y composición 60%Arena-40%Cal viva	62

1. RESUMEN

Este Trabajo Fin de Grado, “Valorización del residuo generado en centrales térmicas como materia prima de materiales cerámicos sostenibles”, es parte de un proyecto llevado a cabo por el área de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Jaén, titulado “Valorización de distintos tipos de cenizas para la obtención de nuevos materiales cerámicos sostenibles”.

El uso sostenible y la disposición de residuos industriales podría ayudar a reducir los efectos negativos que éstos provocan en el medio ambiente. Las centrales termoeléctricas en España generan más de 9,5 millones de toneladas de residuos al año, de las cuales solo el 20% son utilizadas para aplicaciones diferentes. Una cantidad significativa de cenizas volantes de carbón, mezcladas con metales pesados y toxinas son almacenadas hoy día en vertederos y lagunas de cenizas, lo cual puede resultar un riesgo para el medio ambiente que los rodea, causando un impacto medio ambiental significativo.

Se está haciendo un considerable esfuerzo en todo el mundo para reutilizar las cenizas volantes producidas en la combustión del carbón como materia prima alternativa para producir nuevos materiales tales como cemento, hormigón, zeolita, cerámica de vidrio, adsorbentes para la limpieza de gases de escape, conglomerados ligeros, superficies para carreteras y ladrillos de arcilla.

Por otro lado, las cenizas volantes son puzolánicas, por lo que su fase vítrea puede reaccionar con cal para formar productos hidratados que contribuyen al desarrollo de la resistencia mecánica en sistemas cementantes. Durante el proceso de fabricación de cal se producen grandes emisiones de CO₂ debido a su transformación química y a la cantidad de energía requerida para la incineración de la caliza a altas temperaturas.

En este trabajo se investiga el uso de cenizas volantes de carbón como materia prima para la fabricación de dos materiales de construcción: ladrillos de arcilla y ladrillos sílico-calcáreos. Los ladrillos de arcilla han sido fabricados usando diferentes

porcentajes de residuo, desde 0% al 50% en peso, moldeados en prensa aplicando 10 MPa y cocidos a 1000 °C durante 4 horas. Los ladrillos sílico-calcáreos se han preparado usando como materia prima dos residuos: cenizas volantes de carbón (CVC) y “geosilex” (G), una cal obtenida como un residuo de la industria del acetileno. Se han investigado diferentes proporciones, desde el 80% al 30% de contenido en cenizas volantes de carbón y 20-70% de geosilex. Estos materiales han sido moldeados con una presión de 10 MPa y han sido curados en agua durante 28 días.

Se han estudiado las propiedades físicas, mecánicas y medioambientales de ambos tipos de ladrillos siguiendo los procedimientos normalizados. Los resultados indican que la incorporación de hasta un 20% en peso de CVC produce unos ladrillos de arcilla con propiedades físicas y mecánicas similares a las que presentan las muestras control con un 100% de arcilla. Sin embargo, al añadir una cantidad de residuo superior (entre 30-50% en peso) se produce un pronunciado decrecimiento en las propiedades mecánicas debido al aumento de poros abiertos en el material.

La caracterización de las propiedades tecnológicas en los ladrillos sílico-calcáreos indica que a medida que el contenido en cenizas volantes disminuye, la densidad aparente y la absorción de agua se reducen. Los bloques sílicos-calcáreos que contienen entre un 40-60% de CVC tienen los valores más altos de resistencia a la compresión (entre 45,8-42,8 Mpa). Los bloques con composición 60%CVC-40%G, 50%CVC-50%G y 40%CVC-60%G, presentan la cantidad óptima de materiales puzolánicos (SiO_2 y Al_2O_3) presentes en las CVC y de hidróxido de calcio (perteneciente al geosilex) para dar lugar a los hidratos de silicato cálcico y a los hidratos de aluminato cálcico, responsables de la resistencia mecánica en los materiales de construcción.

Por lo tanto, los ladrillos CVC-arcilla y los bloques sílico-calcáreos CVC-G presentan propiedades tecnológicas óptimas que reúnen los estándares de calidad.

2. INTRODUCCIÓN

Las centrales térmicas son una de las principales fuentes de generación de energía eléctrica, produciendo aproximadamente un 30% del total generado en España según el avance 2016 publicado por Red Electrica España (Red Electrica España, 2016), donde se indica que las centrales cuyo combustible es carbón produjeron 37.038 GWh, situándose como la cuarta forma de generación eléctrica del país, por detrás de las centrales nucleares, eólicas e hidráulicas, cuya producción fue de 55.546 GWh, 48.927 GWh y 39.053 GWh, respectivamente.

Una central térmica de unos 1.000 MW de potencia con un funcionamiento de 6.600 horas equivalentes al año, genera unas 69.000 toneladas de escorias en el hogar y unas 383.000 toneladas de cenizas volantes, 377.000 de las cuales son capturadas mediante filtros para partículas, normalmente precipitadores electrostáticos; lo cual supone una generación de residuos sólidos de aproximadamente medio millón de toneladas anuales por central. (Ecologistas en acción, 2004)

Según la directiva comunitaria 2008/98CE (Diario Oficial de la Unión Europea, 2008) se entiende como valorización cualquier operación cuya finalidad sea sustituir un material por un residuo, adoptando éste la función particular que cumplía el material sustituido.

La industria cerámica, muy presente en el sector de la construcción, consume una gran cantidad de materias primas, tanto para la fabricación de materiales compuestos basados en arcilla como de otros materiales como los bloques sílico-calcáreos.

Actualmente, construir de forma sostenible para preservar el medio natural, aprovechando y gestionando mejor los recursos naturales, es imprescindible para que éstos sean utilizados de una manera adecuada y sostenible. Desde las instituciones, han surgido numerosas iniciativas en cuanto a legislación, relacionadas con la sostenibilidad y protección del medio ambiente en la construcción. El desarrollo de

diferentes materiales cerámicos de construcción que incorporen residuos en su formulación, va en consonancia con la legislación europea y española vigente al respecto. La utilización de residuos tiene como ventaja, por una parte, la optimización de las propiedades de los productos cerámicos, y por otra, la reducción del coste y del problema medioambiental que supone el depósito de estos residuos en vertederos.

En este Trabajo Fin de Grado se pretende valorizar cenizas de la combustión de carbón en la fabricación de materiales cerámicos empleando dos métodos de producción: cocción y cementación. En primer lugar se procederá a la caracterización granulométrica, mineralógica y química de los residuos. Posteriormente, se obtendrán ladrillos sustituyendo parte de la arcilla por el residuo y se someterán a una etapa de conformación por compresión y tras ésta, a un proceso de cocción. Se optimizará la proporción de ceniza a incorporar en la arcilla. Además se obtendrán ladrillos a través del proceso de cementación, optimizando las proporciones de la ceniza de carbón a incorporar al agente cementante geosilex (residuo obtenido en la industria de la producción de acetileno), para ello, los ladrillos se someterán a un proceso de curado en agua durante 28 días.

Se analizarán las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los bloques cerámicos obtenidos por ambos métodos de producción mediante un amplio rango de ensayos para ver si cumplen la normativa para su empleo como materiales de construcción.

2.1. Arcillas

Las arcillas empleadas en la industria cerámica son rocas sedimentarias formada por partículas muy finas ($>50\%$ es $<2\mu\text{m}$). La arcilla mezclada con agua es plástica y endurece con el secado y calor. Contiene una mezcla de minerales entre los que destaca los minerales arcillosos como filosilicatos y otros minerales como cuarzo, feldespatos, calcita y pirita y ciertas fases asociadas no cristalinas, que pueden o no impartir plasticidad, además de materia orgánica (Guggenheim & Martín, 1995). Las características principales de las arcillas son su composición mineralógica y su granulometría. Desde el punto de vista granulométrico, el término arcilla se refiere a

partículas de tamaño inferior a 2 μm , no obstante la materia prima empleada en la fabricación de productos cerámicos y ladrillos suele tener distribuciones granulométricas más gruesas centradas principalmente alrededor de las 63 μm (la fracción limo) y presentan un contenido mayor de cuarzo, En la preparación de los ladrillos cerámicos se imparte la plasticidad necesaria para su moldeo, mejora las propiedades mecánicas y aporta componentes para la formación de fases líquidas y cristalinas durante el proceso de cocción.

2.1.1. Industria cerámica de arcilla cocida

Dentro de la industria cerámica existen diferentes sectores que desarrollan una variedad de productos tales como elementos de arcilla cocida (ladrillos, tejas, etc), sanitarios, azulejos o baldosas cerámicas, entre otros.

La arcilla es una de las materias primas más importantes en el sector de la construcción por la cantidad de elementos que se fabrican, tales como ladrillos, adoquines, tejas, bovedillas, etc. El proceso contempla las siguientes etapas:

Extracción de arcillas.

Después de extraerla del terreno, de la denominada "barranca", se procede a la limpia de impurezas. Las propias impurezas que contiene su estructura son las que le dan una coloración u otra.

Molienda.

Tras la primera mezcla, el proceso de la molienda permite obtener el tamaño deseado de la materia prima para que pueda ser trabajada a continuación. La molienda puede ser realizada por vía seca o vía húmeda. Si se elige la primera opción, se fragmenta la arcilla a la vez que se mantienen los agregados y aglomerados de partículas, con un tamaño de partículas mayor al que resulta de utilizar la molienda por vía húmeda.

Amasado.

El proceso de amasado consiste en el mezclado con agua de las materias primas de la composición de la pasta, para obtener una masa plástica moldeable.

Moldeo.

Actualmente se realiza el moldeo con máquinas, llamadas galleteras o mediante compresión, que permiten obtener productos cerámicos en serie con la mayor calidad y medidas perfectas. Con este sistema, se reduce el consumo de agua en la industria ya que se puede trabajar con pastas cerámicas más secas.

Corte y apilado.

Si el material ha sido conformado por extrusión, tras su paso por la galletera, el material cerámico se corta y apila, antes de su paso por los hornos de cocción. Las cortadoras son las que dan forma a la pieza cerámica que se va a producir.

Secado.

El secado de las piezas cortadas se realiza bien de forma intermitente en secaderos de cámaras con piezas dispuestas en estanterías o de forma continua en secaderos túneles de piezas apiladas sobre vagoneta.

Cocción.

Las piezas cerámicas se apilan en vagonetas que se introducen en los hornos de cocción cerámica. La tecnología aplicada en los hornos túneles permite un excelente rendimiento térmico. Así, se logra reducir el consumo energético y también las emisiones de gases a la atmósfera.

Empaquetado.

Los materiales cerámicos se empaquetan y almacenan para su posterior comercialización. En algunas empresas, esta función está robotizada.

Expedición.

Transporte de los materiales cerámicos al punto de consumo o venta.

2.1.2. Normativa ambiental sobre gestión de residuos

La legislación ambiental europea está centrada en lograr un elevado nivel de protección del medio ambiente considerado globalmente. La normativa establece una jerarquía en los procedimientos de gestión de residuos, favoreciendo la prevención, la reducción y la eliminación de los residuos, a ser posible en el punto de generación.

La normativa al respecto se constituye por la Directiva 2008/1/CE del Parlamento Europeo y el Consejo, y la Directiva Marco de Residuos, Directiva 2008/98/CE con la correspondiente Ley 10/98 en legislación española.

La Directiva IPPC (Directiva 96/61/CE), en inglés "Integrated Prevention, Pollution and Control", tiene por objetivo reunir en un único acto la Directiva de origen y sus sucesivas modificaciones para ofrecer una mayor racionalidad y claridad, sin alterar ninguna de sus disposiciones fundamentales.

2.1.3. Industria cerámica en Bailén

Bailén es una pequeña localidad perteneciente a la provincia de Jaén. Siempre ha ejercido como nexo entre Andalucía y el resto del país siendo su localización un lugar privilegiado. La cerámica estructural y la alfarería tradicional han sido uno de los pilares de la economía local, siguiendo con el hábito es un oficio mantenido de generación en generación a la misma vez que reinventa nuevas técnicas para la elaboración de sus productos.

La producción se ve incrementada por la demanda no solo a nivel nacional y europeo sino también internacionalmente, siendo Bailén un gran exportador de productos a grandes potencias como son Estados Unidos y Japón. Esta pequeña localidad es el claro ejemplo donde encontrar fabricas que han producido desde su inicio con técnicas y métodos tradicionales y además han reinventado y perfeccionado otras muchas, para elaborar un producto cada vez más perfeccionado, competitivo y de gran calidad.

Bailén ha sido considerado uno de los principales centros de producción de ladrillo y cerámica artesanal de España (Galán et al., 2002), llegando a alcanzar hasta más de una veintena de empresas dedicadas a la fabricación de cerámica estructural. Sin embargo, el declive ocasionado por la “burbuja económica” de la construcción, ha provocado un cierre de empresas de hasta un 80%. Por este motivo, emplear nuevas técnicas y materiales enfocados al desarrollo sostenible es de vital importancia para conseguir realzar la actividad que durante tantos años ha sido ejercida en la localidad.

La industria cerámica de Bailén está basada, fundamentalmente, en la fabricación de ladrillos y bloques perforados. Las arcillas comúnmente utilizadas pertenecen a los materiales neógenos de la cuenca del Guadalquivir (Vázquez & Jiménez-Millan, 2004). Estas materias primas son margas de color gris oscuro (arcilla gris), arcillas margosas de color amarillento con algunas intercalaciones de limos y arenas (arcilla rubia), margas arcillosas de color gris claro (arcilla blanca) y margas de color rojo (arcilla roja) (Vázquez Vilchez, 2004). Los fabricantes usan estos materiales mezclados en diferentes proporciones con un bajo porcentaje en las arcillas rojas (Vázquez & Jiménez-Millan, 2004).

2.2. Cenizas de carbón procedentes de centrales térmicas

La norma UNE-EN 450-1:2006+A1:2013 (UNE, 2013) define las cenizas volantes como un polvo fino con partículas principalmente esféricas, cristalinas, originadas por la combustión del carbón pulverizado, con o sin materiales de cocombustión, que tienen propiedades puzolánicas y que está compuesto fundamentalmente por SiO_2 y Al_2O_3 .

Antes de la combustión, el carbón se pulveriza a través de molinos, después se inyecta dicho polvo al interior del horno donde se quema a una temperatura próxima a 1500°C . La combustión incompleta de las partículas inorgánicas origina la aparición de las denominadas cenizas. En este proceso influyen varios factores, tales como el

tipo de carbón, el tamaño al que éste haya sido granulado, así como la temperatura del hogar y la permanencia en el mismo, entre otros.

Las centrales termoeléctricas son las principales consumidoras de carbón, el cual emplean como combustible. En dicha combustión se originan principalmente dos tipos de residuos: cenizas volantes y cenizas de hogar. Las primeras quedan en suspensión junto con los gases emitidos por la combustión y son obtenidas por precipitación mecánica o electrostática. En cambio, las cenizas del hogar se depositan en el fondo y son extraídas mediante una corriente de agua que las transporta hacia los depósitos donde son almacenadas. En proporción, las cenizas volantes constituyen la mayor parte del conjunto de cenizas producidas, llegando a alcanzar un 30% de la masa de carbón consumida. El tipo de caldera y las condiciones de combustión definen el porcentaje de cada tipo de ceniza, siendo valores comunes un 80% y 20% para las cenizas volantes y de hogar, respectivamente.

La calidad de las cenizas volantes obtenidas tras la combustión estará determinada por el tipo de quemadores y carbón utilizados.

La composición de los denominados humos o productos de la combustión, esta influenciada por el método utilizado en este proceso. Destacan dos tecnologías que consiguen reducir emisiones de SO_2 , NO_x y CO_2 : La combustión en lecho fluido y la tecnología de Gasificación Integrada en Ciclo Combinado (GICC), ésta última con altos niveles de eficiencia respecto a otras.

2.2.1. Volumen y distribución del residuo

La Tabla 2.1 muestra la cantidad de cenizas producidas en el conjunto de Europa y España en particular, así como qué cantidad de las mismas han sido valorizadas durante las últimas décadas, según datos publicados por European Coal Combustion Products Association. (ECOBA)

		ESPAÑA						EUROPA					
		Producidas			Valorizadas			Producidas			Valorizadas		
		Cenizas volant.	Cenizas hogar	Total	Cenizas volant.	Cenizas hogar	Total	Cenizas volant.	Cenizas hogar	Total	Cenizas volant.	Cenizas hogar	Total
1999	kt	6.654	1.236	7.890	-	-	3.114	37.144	5.622	43.654	-	-	20.669
	%	84,3	15,7	100	-	-	39,5	85	15	100	-	-	55,6
2004	kt	6.513	1.276	7.464	-	-	4.329	43.476	5.840	49.316	22.016	2.295	24.311
	%	83,6	16,4	100	-	-	58	88	12	100	51	39	49
2005	kt	6.388	1.136	7.524	3.960	681	4641	-	-	-	-	-	-
	%	85,2	14,8	100	85,3	14,7	72,6	-	-	-	-	-	-
2006	kt	4.707	1.176	5.283	2.778	569	3.347	40.403	6.137	46.540	20.100	3.106	23.206
	%	88	12	100	83	17	63,3	86,8	13,2	100	86,8	13,4	49,9
2007	kt	5.099	947	6.046	3.271	177	3.448	41.663	5.734	47.397	20.000	2.523	22.523
	%	84,3	15,7	100	93,8	6,2	57	87,9	12,1	100	48	44	47,5
2008	kt	3.071	580	3.651	2.576	179	2.755	37.476	4.850	42.356	17.692	2.418	20.110
	%	84	16	100	93,5	6,4	75,4	88,5	11,5	100	88	12	47,5
2009	kt	1.819	370	2.189	1.465	186	1.651	-	-	-	-	-	-
	%	83,1	16,9	100	88,7	11,3	75,4	-	-	-	-	-	-
2010	kt	916	293	1.209	761	231	992	-	-	-	-	-	-
	%	75,8	24,2	100	76,7	23,3	82	-	-	-	-	-	-

Tabla 2.1 Datos de producción de cenizas volantes y de hogar en España Y Europa en diferentes años.
(Fuente: CEDEX)

Se puede observar que la valorización de las cenizas producidas a lo largo de los años adopta una tendencia ascendente mientras que el cantidad generada de las mismas se va reduciendo en número. Las plantas de potencia de ciclo combinado (Turbinas de Gas – Turbinas de Vapor) explican este hecho, ya que en este tipo de instalaciones, el calor aportado proviene de otros combustibles diferentes al carbón, como el gas natural o el fuel. Además del incremento en la utilización de energías renovables en el sector de la producción eléctrica. Dicha tendencia es común tanto en España como en el conjunto de la Unión Europea.

La figura 2.1 muestra la ubicación de las Centrales Térmicas españolas productoras de cenizas.



Figura 2.1 Ubicación de las Centrales Térmicas españolas productoras de cenizas.

Las cenizas volantes con alto contenido en cal presentan la capacidad de endurecerse en presencia de agua o humedad. Las cenizas procedentes de las centrales térmicas que queman lignitos presentan generalmente esta propiedad denominada actividad hidrúlica.

2.2.2. Cenizas volantes

PROPIEDADES FÍSICAS.

Las cenizas volantes, extraídas principalmente por precipitación electrostática, se presentan como un polvo fino, de un color grisáceo y suave al tacto que depende de la composición de los inquemados durante la combustión. Los parámetros que definen la combustión, el tipo de caldera y el sistema de extracción de cenizas de la central térmica, influyen en las propiedades físicas que presentan estos residuos.

El tamaño de grano medio de las cenizas volantes sin moler oscila entre 0,2 y 200 micras de diámetro, con unos valores medios de densidad y peso específico de 0,89 g/cm³ y 2,0 g/cm³. (CEDEX)

Para asegurar que el contenido en humedad es el menor posible, se instalan filtros durante la extracción de las cenizas volantes.

PROPIEDADES QUÍMICAS.

Según el carbón empleado, las cenizas volantes resultantes presentaran una composición química u otra, aunque en general pueden encontrarse los siguientes componentes, de mayor a menor proporción: sílice (SiO₂), alúmina (Al₂O₃), óxidos de hierro (Fe₂O₃) y alcalinos (Na₂O y K₂O)

La norma (ASTM C618 – 08 a) clasifica las cenizas volantes de la siguiente manera:

CLASIFICACIÓN	CONTENIDO EN CAL	PROPIEDADES
Clase F	<15%	Puzolánicas
Clase C	15-30%	Puzolánicas y cementicias

Tabla 2.2 Clasificación de cenizas volantes según contenido en Cal

Otra clasificación de las cenizas, es distinguiéndolas entre silíceas y calcáreas:

- Las cenizas volantes silíceas son un polvo fino de partículas esféricas con propiedades puzolánicas. La capacidad puzolánica es la capacidad de fijar hidróxido cálcico en presencia de agua, formando así productos sólidos, insolubles y con cierta resistencia mecánica.
Su composición está basada principalmente en dióxido de silicio reactivo (SiO₂) y óxido de aluminio (Al₂O₃). El resto contiene óxido de hierro (Fe₂O₃) y otros compuestos.
- Las cenizas volantes calcáreas tienen propiedades hidráulicas o puzolánicas, compuestas de óxido de calcio reactivo (CaO), dióxido de silicio reactivo (SiO₂) y óxido de aluminio (Al₂O₃). El resto contiene óxido de hierro (Fe₂O₃) y otros compuestos.

2.2.3. Procesado de cenizas tras su extracción

Una vez extraídas, el procesado de las cenizas dependerá de la aplicación a la que sean destinadas. Generalmente, en la utilización de cenizas para la fabricación de bloques sílico-calcáreos o ladrillos de arcilla será suficiente un proceso de molienda con el fin de obtener un material más homogéneo.

2.2.4. Consideraciones medioambientales

Las cenizas volantes y cenizas de hogar aparecen en la Lista Europea de Residuos (LER), establecida en la decisión 2000/532/CE de la Comisión de 3 de mayo de 2000, como residuos no peligrosos. Vienen incluidas en el apartado 10 correspondiente a “Residuos de procesos térmicos” con el siguiente código:

- 10 01 02 Cenizas volantes de carbón.
- 10 01 01 Cenizas de hogar, escorias y polvo de caldera.

Estudios publicados en ECOBA han citado los beneficios medioambientales que se derivan del uso de los productos sólidos (cenizas) de la combustión del carbón, al reemplazar materias naturales, no teniendo éstas que ser extraídas, siendo su uso un buen ejemplo de sostenibilidad ambiental.

Además, existen normas y regulaciones, tanto nacionales como europeas, aplicadas a los materiales de construcción, que garantizan que los materiales empleados en el sector satisfacen criterios de calidad para uso, así como el reconocimiento de que estos materiales tienen un valor.

Por lo tanto, los productos derivados de la combustión de carbón, que van directamente de la central termoeléctrica que los produce al usuario final, de manera adecuada para el empleo inmediato, son excelentes ejemplos de subproductos.

Los subproductos son sustancias que se colocan directamente en el mercado, por lo tanto estarán sujetos a la regulación REACH. El sistema REACH (Marco

reglamentario de gestión de las sustancias químicas, EC 1907/2006) entró en vigor en junio de 2007. Es un sistema que obliga a las empresas que fabrican e importan sustancias y preparados químicos a evaluar los riesgos derivados de su utilización y a adoptar las medidas necesarias para gestionar cualquier riesgo identificado. El Reglamento pretende, entre otros, garantizar un nivel elevado de protección de la salud humana y el medio ambiente.

2.2.5. Aspectos económicos

Las cenizas volantes pueden considerarse un material barato puesto que es el residuo de una actividad industrial que se realiza en cantidades considerables. Su costo principal es el transporte, por lo que en áreas cercanas a los centros de producción parece claramente indicada su utilización.

Obtienen un valor añadido, al dejar de ser un residuo, con los gastos de gestión que estos conllevan, y convertirse en un subproducto que será aprovechado por otra actividad industrial.

2.2.6. Aspectos legales

En la Comisión Europea de 2010 (COM2010) se fomentó el crecimiento sostenible de Europa mediante la promoción de una economía que haga un uso más eficiente de los recursos, que sea más ecológica y más competitiva a través de las tecnologías y métodos de producción que reduzcan el uso de recursos naturales e incrementen las inversiones en los recursos naturales existentes de la UE aumentando la inversión en industrias que estimulen el reciclado y la reducción de los residuos.

La primera Directiva europea sobre gestión de residuos ha estado en vigor desde los años setenta. En 1991 se creó el Catálogo Europeo de Residuos (CER) mediante la Directiva 91/156/CE, a la que siguió la Directiva 91/689/CEE relativa a los residuos peligrosos. En 2008 se promulgó la Directiva 2008/98/CE, introdujo una

definición más precisa de jerarquía de gestión de residuos: prevención - preparación para la reutilización - reciclado - otro tipo de valorización – eliminación.

La Directiva 2006/12/CE y la Decisión no 1600/2002/CE establecen que debería darse preferencia a prevenir la generación de residuos y a su reciclado. La cantidad de residuos destinados a la eliminación debería reducirse al máximo y ser eliminada en condiciones de seguridad.

2.2.7. Central térmica Litoral de Almería (Carboneras)

En este trabajo se han utilizado cenizas procedentes de la combustión de carbón de la central térmica Litoral de Almería. La central térmica Litoral de Almería es una central termoeléctrica, cuyo combustible es carbón, que fue construida hacia 1985 cerca del núcleo urbano de Carboneras, un municipio de la provincia de Almería (España), a las puertas de lo que hoy es el parque natural del Cabo de Gata-Níjar.

La central consta de dos grupos separados que proporcionan una potencia de 1158,9 MW en conjunto. El primer grupo fue puesto en servicio en 1985 y el segundo en 1997. El combustible utilizado es la hulla de importación. (ENDESA, s.f.)

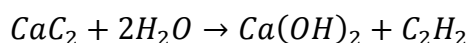
Era considerada como una de las centrales más contaminantes de España y la primera de Andalucía. Greenpeace cifra las emisiones contaminantes de CO₂ entre 2005 y 2007 en casi 7 millones de toneladas. (Greenpeace, 2006) Pero tras la puesta en servicio a principios de 2010 de la nueva planta de desulfuración de gases, se ha visto reducida en gran manera la cantidad de gases contaminantes emitida, concretamente en 100.000 toneladas anuales. (Teleprensa, 2010) En la actualidad la central cuenta con el certificado de gestión medioambiental ISO 14001 de AENOR.

La central está equipada con un sistema de evacuación de cenizas que permite recoger tanto las más pesadas que caen al cenicero, como aquellas captadas por los electro-filtros.

2.3. **Geosilex**

Geosilex es la marca comercial de un agente cementante obtenido a partir de residuos industriales generados en la fabricación del acetileno, optimizados y purificados, cuyo coste energético y medioambiental ha sido prácticamente amortizado en la fase productiva del residuo por el producto principal (acetileno).

El acetileno (C_2H_2) es un gas utilizado como combustible debido a su alto rendimiento energético y es útil en un amplio rango de aplicaciones industriales. Al hacer reaccionar carburo de calcio (CaC_2) con agua, se obtiene acetileno e hidróxido de calcio.



El hidróxido de calcio, que normalmente se desecha de la industria del acetileno, sirve como materia prima para la producción de Geosilex.

Este producto tiene una elevada capacidad de captación del CO_2 ambiental al estar compuesto básicamente por hidróxido de calcio inestable optimizado en condiciones de captar el CO_2 necesario para su transformación en carbonato de calcio.

Presenta las siguientes ventajas ambientales (geosilex.com, s.f.):

- Reducir el consumo del cemento: puede sustituir parcialmente al cemento en la mayoría de sus aplicaciones contribuyendo a reducir la huella de carbono de morteros y hormigones al mismo tiempo que aporta importantes ventajas funcionales.
- 100% Recuperación de un residuo industrial: Al ser un residuo industrial recuperado y valorizado para hacer posible su uso como material de construcción (optimización y saneamiento de las cuales de carburo), disminuye la presión sobre los vertederos, ahorra recursos naturales y evita la emisión de GEI cuando reemplaza materiales de primera producción.
- Activador de otros residuos cementantes (puzolanas). Debido al pequeño tamaño de su partícula (GeoSilex® Polvo es un nanomaterial) tiene una gran

capacidad de activar reacciones cementantes en puzolanas provenientes de residuos industriales (cenizas volantes, etc).

2.4. Bloques sílico-calcáreos

Desde el punto de vista del balance energético para su fabricación y la huella de carbono asociada, los materiales cerámicos basados en arcilla cocida son pocos competitivos debido principalmente a la etapa de cocción que se realiza a temperaturas del orden de 850-1100 °C. Así, para una fábrica media con una producción de aproximadamente 200 t/día de material cerámico, el consumo de combustible puede alcanzar 3.000 Kg. de fuel-oil más 6.000 Kg. de carbón al día (Dirección General de la Energía (DGXVII), Comisión Europea, 1996). La búsqueda de nuevos materiales cerámicos con menor consumo energético durante su fabricación y menor emisión de gases de efecto invernadero, ha dado lugar a materiales cerámicos obtenidos por cementación que no necesitan cocción en el horno, ya que su obtención se basa en la cementación del residuo en sí debido a su actividad puzolánica, o de otros materiales de cementación añadidos ricos en CaO o cemento portland.

En términos generales, las unidades sílico-calcáreas se elaboran realizando una mezcla húmeda de cal viva finamente molida e hidratada, arena fina natural con un alto contenido en sílice y agua. La mezcla húmeda de arena y cal se moldea a presión elevada, usando prensas mecánicas o hidráulicas. Las unidades así formadas son endurecidas por el curado con vapor a alta presión o inmersión en agua. Las unidades de albañilería sílico-calcáreas se usan para la construcción de muros, los cuales pueden ser muros portantes (albañilería confinada o armada) y muros no portantes.

Durante este tratamiento, la cal reacciona químicamente con el sílice superficial de los agregados para producir silicatos-cálcicos hidratados, que actúan como un agente cementante fuerte y durable que une las partículas de la arena y otros agregados. En este estudio se empleará para la fabricación de los bloques sílico-calcáreos como fuente de sílice cenizas volantes de carbón y como fuente de cal geosilex.

2.5. Valorización de cenizas volantes de carbón en materiales cerámicos

La industria cerámica es un sector caracterizado por un elevado consumo de materias primas naturales y energía. La cocción permite la incorporación de materiales alternativos, procedentes de otros sectores industriales, en la pasta cerámica ya que si el material introducido en la composición original presenta determinadas características químicas, durante este proceso formará nuevas fases dentro de la estructura del material. Se consigue de este modo un ahorro con un doble efecto: disminuir el consumo de materias primas y/o energía y la valorización de residuos que de otro modo habría que tratar o depositar en vertedero. No obstante, el ahorro debe alcanzarse sin modificar apreciablemente las propiedades del producto obtenido.

El reciclaje de cenizas volantes de carbón puede ser una buena alternativa para lograr importantes beneficios económicos y ambientales. Se calcula que la tasa media global de utilización de cenizas volantes de carbón es del 25% (Bhattacharjee & Kandpal, 2002), por lo que una proporción significativa se deposita en vertederos y hay una necesidad urgente de desarrollar nuevos métodos de reciclaje.

Así las propiedades fisicoquímicas de las cenizas volantes de carbón, constituidas por limo y partículas de tamaño de arcilla, baja densidad aparente, alta capacidad de retención de agua, PH favorable y fuente de nutrientes esenciales de las plantas, etc., hace que se emplee como una enmienda potencial para suelos (Ram et al., 2007) (Pandey & Singh, 2010). Una aplicación ampliamente extendida es su empleo en la industria de la construcción como materia prima o aditivo en la industria del cemento debido a sus propiedades puzolánicas que las hacen útil para la sustitución de cemento en hormigón (González et al., 2009). La adición de ceniza volante puede mejorar las propiedades de durabilidad a largo plazo del hormigón reduciendo la entrada de agentes agresivos tales como los iones cloruro (Nath & Sarker, 2011). Además, el hormigón endurecido con cenizas volantes cuando está bien diseñado, muestra una mayor resistencia junto con una permeabilidad más baja (Taylor, 1997) (Maroto-Valer et al., 2001). En la última década, los geopolímeros basados en cenizas

volantes han surgido como una nueva y prometedora alternativa al cemento en el campo de los materiales de construcción. Algunos autores prepararon morteros de geopolímeros a base de cenizas volantes con diferentes niveles de agregado de arena con resultados satisfactorios (Joseph & Mathew, 2012) (Temuujin et al., 2010). Investigaciones recientes han empleado las cenizas volantes de carbón en la producción de vitrocerámicas y materiales sinterizados. (Kniess et al., 2007), (Yao et al., 2011), (Erol et al., 2008), (Sokolar & Vodova, 2011). Las cenizas volantes también se han empleado junto a arcilla para fabricar baldosas cerámicas obteniendo cuerpos cerámicos con propiedades comparables al de la cerámica comercial (Kockal, 2012) (Sokolar & Vodova, 2011). Además se han empleado para obtener materiales cerámicos como mullita, corderita y anortita. (Jung et al., 2001); (Goren et al., 2006); (Little et al., 2008). Su uso en otras aplicaciones ha sido como adsorbente para eliminar los iones de metales pesados y tóxicos de gases y soluciones acuosas (Kuncoro & Fahmi, 2013); (T. & Rao, 1991); (M., Soares, & Souza, 2009) como material de partida para sintetizar zeolitas microporosas (Musyoka et al., 2013); (Tanaka et al., 2004); (Belviso et al., 2011) y como soporte catalítico (Jain et al., 2010); (Saputra et al., 2012).

3. OBJETIVOS

El objetivo general de este Trabajo Fin de Grado es la valorización de cenizas volantes producidas en centrales térmicas para la elaboración de productos cerámicos sostenibles empleando dos métodos de producción: cocción y cementación.

Para ello se han empleado cenizas volantes de carbón como materia prima en la fabricación de ladrillos de arcilla y en la fabricación de ladrillos sílico-calcareos como fuente de sílice, empleando en éstos últimos, además un residuo producido en la industria de producción de acetileno, denominado geosilex como fuente de cal.

Además se pretende alcanzar los siguientes Objetivos Técnicos:

1. Analizar la composición de la arcilla empleada como materia prima y de los residuos: cenizas volantes de carbón y geosilex.

2. Analizar y estudiar distintas composiciones ceniza volante de carbón-arcilla (0-50 % en peso) a emplear en el proceso de producción por cocción, ceniza-geosilex (30-80 % en peso) en el proceso de conformación por cementación. Este estudio permitirá determinar la máxima cantidad de residuo a adicionar a los materiales cerámicos sin llegar a degradar ninguna de sus prestaciones.

3. Estudiar las propiedades físicas, mecánicas y de no toxicidad de los materiales de construcción obtenidos. Los ensayos se han realizado con objetivo de demostrar la conformidad del producto con las exigencias normativas y con los valores declarados para las características del producto.

El estudio pretende poner a disposición de la industria de la construcción una alternativa fiable, innovadora, más económica y eco-eficiente para la producción de ladrillos de arcilla y sílico-calcareos. Además se pretende dar una solución medioambiental a las industrias generadoras de estos residuos reduciendo la cantidad de residuos depositados en vertedero y reduciendo las emisiones de gases de efecto invernadero.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Arcilla

La arcilla utilizada procede de una cantera local ubicada en Bailén, Jaén (España). La arcilla empleada se ha obtenido mediante la mezcla de tres tipos de arcilla: 30 % en peso de arcilla roja, 30% en peso de arcilla amarilla y 40 % en peso de arcilla negra, para obtener una mezcla similar a la empleada por las industrias de la zona (Figura 4.1).



Figura 4.1 (a) Arcilla roja, rubia y gris. (b) Mezcla delas tres arcillas empleado en este estudio

Las arcillas fueron molidas en un molino de martillos Retsch (Figura 4.2) y tamizadas para obtener un tamaño de partícula de 500 μm .



Figura 4.2 Molino de martillos

4.2. Cenizas de Carbón

Las cenizas de carbón proceden de la central térmica Litoral SS, una central térmica convencional ubicada en Carboneras (Almería). Las cenizas son recepcionadas con un tamaño de partícula muy homogéneo por lo que se emplearon tal y como fueron recepcionadas (Figura 4.3)



Figura 4.3 Cenizas volantes de carbón

4.3. **Geosilex**

El geosilex (Figura 4.4) es un residuo de la industria del acetileno y se ha empleado como fuente de hidróxido de calcio (Ca(OH)_2), ha sido suministrado por la empresa Geosilex Trenza Metal S.L. El residuo geosilex, fue suministrado en pasta por lo que se somete a un proceso de secado a 80°C en estufa para eliminar la humedad. Después de secado el residuo se muele mediante molino de bolas para obtener un polvo de color blanco muy fino.



Figura 4.4 Geosilex

4.4. **Caracterización de materias primas**

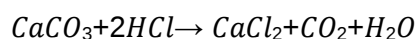
A continuación se presentan los distintos procedimientos empleados para la caracterización de las materias primas empleadas (arcilla, geosilex, y cenizas volantes de carbón):

4.4.1. **PH**

La medida del pH de las cenizas volantes de carbón y del geosilex se obtuvo a través de un pH-metro de sólidos PCE Instrument (PCE-PH20S).

4.4.2. Contenido en materia orgánica y carbonatos

El contenido de carbonatos de los materiales utilizados fue determinado mediante calcimetría de Bernard. El método se basa en la reacción del ácido clorhídrico (HCl) con el carbonato cálcico (CaCO_3), desprendiendo CO_2 y midiendo la cantidad emitida de éste.



4.4.3. Superficie específica y densidad relativa

La determinación de la finura según el método Blaine se basa en que en la velocidad de paso del aire a través de una capa de material con determinada porosidad depende del tamaño de las partículas del material y, por tanto, de la superficie específica de éste. Se mide la superficie específica por comparación con una muestra de referencia y, previamente, es necesario determinar la densidad del material. Para ello, se emplea el frasco volumétrico de LeChatelier. La densidad relativa se calculó a través de la expresión:

$$\rho \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) = \frac{\text{masa del material}}{\text{volumen desplazado}} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Una vez determinada la densidad, se calcula la superficie específica mediante la expresión:

$$S \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \right) = \frac{524.17 * 2.66 * \sqrt{t}}{\rho} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

Donde:

s = es la superficie específica

t = es el tiempo obtenido en el ensayo Blaine

ρ = la densidad

4.4.4. Análisis elemental CNHS

Con el objetivo de obtener el contenido en carbono, nitrógeno, hidrógeno, azufre y oxígeno se someten las piezas a un proceso de combustión en una atmósfera de oxígeno puro a unos 1000°C. De esta manera se convierten los elementos mencionados en gases simples (CO_2 , N_2 , H_2O , y SO_2) que son analizados por un detector de conductividad térmica que es el encargado de determinar el porcentaje en peso de cada elemento.

Todo este proceso está automatizado y ha sido llevado a cabo por un analizador elemental modelo Flash EA1112 CHNS-O de Thermo Finnigan que permite el análisis químico cuantitativo de Nitrógeno, Carbono, Hidrógeno, Azufre y Oxígeno en muestras sólidas o líquidas, en un rango de concentraciones que abarca desde el 0.01% (100 ppm) al 100% del contenido total del elemento presente en la muestra.

El equipo dispone de dos canales, uno para la determinación CHNS y otro para la determinación de O, por los que, de forma continua y prefijada, pasa un flujo de He que actúa como gas portador. En cualquier configuración del equipo, uno de los canales actúa como canal analítico y el otro como canal de referencia. El canal analítico está conectado a un reactor de cuarzo, relleno de un material apropiado para cada tipo de determinación, que queda alojado dentro de un horno. Para la separación de los compuestos gaseosos resultantes, el equipo está dotado de columnas cromatográficas específicas para la determinación NCHS y O, alojadas en un horno a una temperatura de unos 65°C, cada una de las cuales a su vez está conectada a uno de los canales del detector de conductividad térmica.

El recurso está dotado del software necesario (software de interface de usuario Eager 300) para la selección de las condiciones de análisis y para la adquisición, tratamiento y evaluación de los datos obtenidos.

El equipo dispone de un muestreador para la introducción automatizada de muestras y para la pesada de muestras el recurso cuenta con una Microbalanza

electrónica Mettler Toledo MX5 con un rango de pesada hasta 5.1g. y una precisión de $\pm 1\mu\text{g}$.

Se analiza la distribución del tamaño de partícula de las CCA y PFA dispersos en medio líquido, en un rango comprendido entre 0,02 y 1.500 micras, con la tecnología de Difracción de luz Láser.

4.4.5. Difracción de Rayos X (DRX)

Para identificar las fases cristalinas y la cantidad de las mismas se ha recurrido al método de difracción de Rayos X (DRX).

El método consiste en emitir un haz de rayos X, con un determinado ángulo, sobre la muestra a analizar. Los electrones asociados a los átomos que componen la muestra dispersarán el haz emitido en todas direcciones. De esta manera, a través de un sistema de procesamiento de datos adecuado, se puede determinar las fases cristalinas existentes en la muestra.

Las cristalinas se evaluaron en un difractómetro automatizado de rayos X X'Pert Pro MPD (PANalytical) equipado con monocromador primario de Ge (111), usando la radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) monocromática y un detector de rayos X. La posterior identificación de las fases cristalinas se ha llevado a cabo mediante el software High Score Plus de PANalytical utilizando la base de datos COD_201

4.4.6. Espectroscopia infrarroja (FTIR)

La técnica de Espectroscopía de Infrarrojo permite la identificación de los grupos funcionales de un compuesto. Esto es debido a que cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intramolecular con frecuencia igual a la de la radiación, aumenta en intensidad, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. La región infrarroja se divide en tres regiones

denominadas infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) e infrarrojo lejano (FIR). El espectrómetro de IR con transformada de Fourier permite la obtención de espectros de forma rápida, precisa y con relaciones Señal/Ruido (S/N) elevadas.

Se ha utilizado la técnica ATR (Attenuated Total Reflection), una técnica de muestreo utilizada en el IR, la cual se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito.

El equipo utilizado ha sido un espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier Bruker Tensor 27, con un rango espectral de 7500 a 370 cm^{-1} (divisor del haz de KBr), provisto de un detector DLaTGS de alta sensibilidad y ventanas de KBr e interferómetro con alineación permanente RocksolidTM de alta estabilidad. El software que utiliza es el OPUS 5.0.

4.4.7. Estudio microestructural (SEM)

Para analizar la microestructura de las materias primas se ha utilizado la técnica SEM (Scanning Electron Microscope), la cual es una técnica de microscopía electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen.

Se ha empleado el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución JEOL SM 840 y la Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS) para análisis químico (20 kV) para determinar la proporción de constituyentes.

4.5. Conformación de ladrillos

Con objeto de determinar el efecto de la incorporación del residuo CVC en la matriz de arcilla se adicionaron diferentes cantidades de CVC (10-50 % en peso). Después de pesar las cantidades adecuadas de arcilla y CVC, la materia prima y el residuo se mezclaron hasta conseguir una buena homogeneización adicionando la cantidad de agua necesaria (Tabla 4.1) para que tengan la suficiente plasticidad y ausencia de defectos, principalmente grietas, en la etapa de moldeo por compresión en estado semiseco.

Composición [%Cenizas]	Cantidad de agua [ml]
10	4
20	4
30	3,8
40	3,6
50	3,5

Tabla 4.1 Cantidad de agua añadida a la mezcla cenizas/arcilla

El proceso de moldeo se ha realizado mediante una prensa hidráulica con una fuerza de compactación de 10.000 Kg. La velocidad de la aplicación de la carga durante el prensado ha sido de 1.400 Kg/s y se ha empleado un tiempo de permanencia de prensado de 60 segundos.

El molde de acero empleado permite reproducir las probetas con forma rectangular de dimensiones nominales: 60x30x10 mm.

Una vez moldeadas, las probetas se han dejado secar en una estufa durante 24 horas para que éstas perdieran toda la humedad.

La cocción se ha realizado siguiendo la siguiente curva de calentamiento:

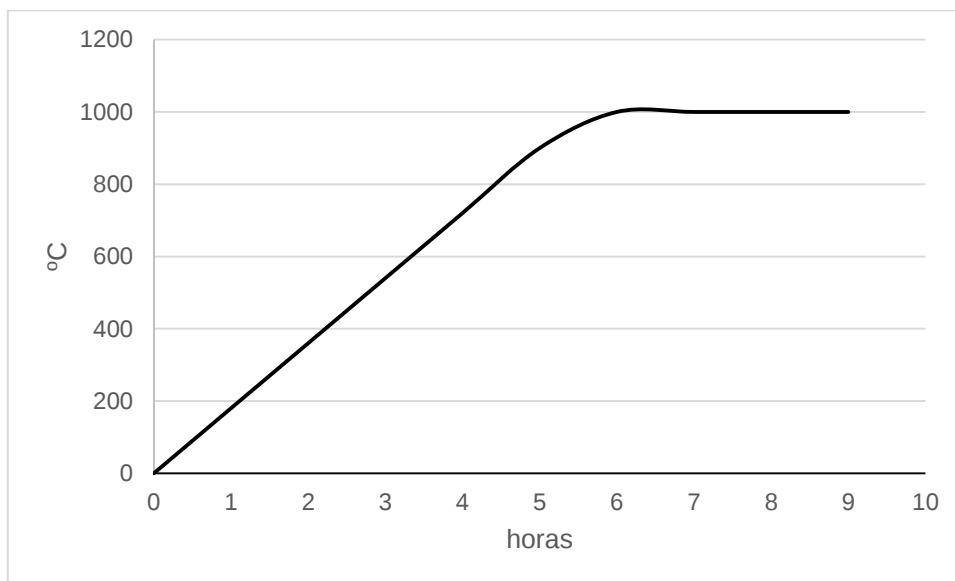


Figura 4.5 Curva de calentamiento en el proceso de cocción

Las probetas sílico-calcáreas se han obtenido a partir de la mezcla de las cenizas volantes de carbón y el agente cementante geosilex. Se ha realizado una gama de porcentajes, desde el 30% al 80% de cenizas. Estos porcentajes están referidos al peso total de la mezcla en polvo, que es de 40 gramos.

La tabla 4.2 muestra la cantidad de agua que ha sido necesaria añadir a la mezcla para conseguir una plasticidad adecuada para el proceso de moldeo:

Composición [%Cenizas]	Cantidad de agua [ml]
30	5
40	4,7
50	4,2
60	4
70	4
80	3,8

Tabla 4.2 Cantidad de agua añadida a la mezcla cenizas/geosilex

Tras el conformado en la prensa, las probetas se sumergieron en agua durante 28 días para que el proceso de curado tuviese lugar. Una vez acabado este proceso, se estufaron las piezas durante 24 horas para que perdieran toda la humedad.

4.6. Caracterización de los ladrillos conformados

4.6.1. Dimensiones de las probetas

La medición de las probetas se ha realizado en el punto medio de cada dirección, como indica la figura 4.1.

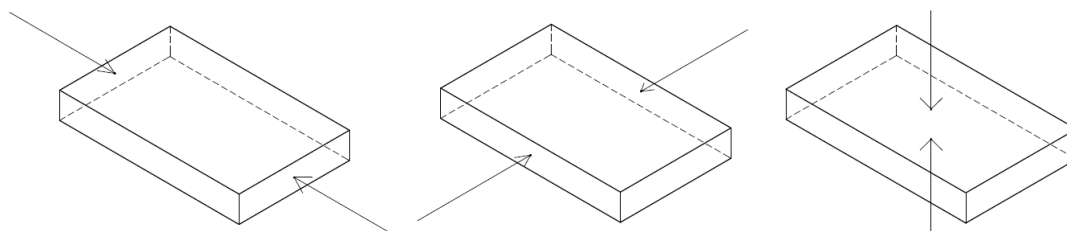


Figura 4.6 Puntos de medición de las probetas

Los resultados de las mediciones se han redondeado a décima de milímetro. Dichas mediciones se han realizado de acuerdo a la norma EN 772-16: 2011.

4.6.2. Pérdida de peso tras sinterización y contracción lineal

En el caso de los ladrillos compuestos por cenizas y arcilla, en los cuales se ha empleado la técnica de cocción para su fabricación, se han realizado mediciones antes y después del proceso de sinterización para conocer la variación del mismo durante dicho proceso.

La pérdida de peso tras sinterización se define de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{Pérdida de peso tras sinterización}(\%) = \frac{W_s - W_{cc}}{W_s} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 4.3}]$$

Siendo W_{cc} el peso tras el proceso de cocción, en gramos.

Durante el proceso de cocción también se produce una disminución de la longitud de las muestras, la cual se denomina contracción lineal. Para calcular su valor se ha medido la longitud antes y después del proceso.

$$C.L (\%) = \frac{L_0 - L_c}{L_0} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 4.4}]$$

Donde:

$C.L (\%)$ = Es la contracción lineal, en %

L_0 = Es la longitud antes del proceso de cocción

L_c = Es la longitud después del proceso de cocción

4.6.3. Densidad aparente y porosidad aparente

La densidad aparente es la relación entre el volumen y el peso seco, incluyendo huecos y poros. Se ha determinado por el método de Arquímedes de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\text{Densidad aparente} \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) = \frac{\text{Masa Seca}}{(\text{Masa Saturada} - \text{Masa Hidrostática})} * 1000 \quad (\text{Ec.4.5})$$

Donde:

Masa seca = Masa de la probeta seca

Masa saturada = Masa tras el proceso de absorción de agua

Masa Hidrostática = Masa en balanza hidrostática

Siendo 1000, la densidad del agua en kg/m^3 . Este ensayo se lleva a cabo siguiendo la Norma UNE-EN 772-13 (UNE-EN 772-13, 2001).

La porosidad aparente indica la cantidad de poros en un volumen de sólido poroso. El valor de la porosidad se mide como una fracción o porcentaje. En este trabajo, la porosidad aparente se determina según la siguiente ecuación:

$$\text{Porosidad aparente} (\%) = \frac{\text{Masa Saturada} - \text{Masa Seca}}{\text{Masa Saturada} - \text{Masa Hidrostática}} * 100 \quad (\text{Ec. 4.6})$$

4.6.4. Absorción y succión de agua

La absorción de agua se realiza de acuerdo con la norma EN 772-21:2011 (EN 772-21, 2011). Para calcular el porcentaje de absorción de agua, se realizaron dos medidas del peso de las muestras. La primera tras ser secadas en la estufa, y la segunda tras 24 horas sumergidas en agua. Se determina el porcentaje de absorción de agua como sigue:

$$AB(\%) = \frac{W_h - W_s}{W_s} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 4.7}]$$

Donde:

$AB(\%)$ = porcentaje de absorción de agua

W_h = peso húmedo [g]

De manera análoga, la succión de agua se realiza de acuerdo con la norma de acuerdo con la norma UNE 67031 (UNE 67031, 1994). Para el cálculo de la succión se ha realizado la medición del peso tras mantener cada muestra durante un minuto sobre una capa de 3 milímetros de agua. Aplicando la siguiente expresión:

$$S = \frac{W_{sc} - W_s}{A_m} \quad [\text{Ec. 4.8}]$$

Donde:

S = succión [g/ (cm²·min)]

W_{sc} = peso tras succión [g]

A_m = área mojada [cm²]

4.6.5. Resistencia a la compresión

Para valorar el comportamiento mecánico, las muestras se han sometido a un ensayo de compresión. Siguiendo la norma EN 772-1:2011, se ha aplicado una fuerza axial perpendicular a la superficie de apoyo del ladrillo de manera progresiva. Este ensayo se ha realizado sobre 6 probetas de cada gama de composición.

Este ensayo es imprescindible ya que nos permite conocer la resistencia a la compresión de los eco-ladrillos fabricados, propiedad característica en el uso de elementos estructurales.

Se define la resistencia a la compresión como la tensión aparente a la rotura bajo una carga axial de compresión, y se puede calcular aplicando la siguiente expresión:

$$\sigma_c = \frac{F}{A} \quad [\text{Ec. 4.9}]$$

Siendo:

σ_c = resistencia a la compresión [MPa]

F = Fuerza máxima alcanzada en el ensayo [N]

A = Superficie a la que ha sido sometida la fuerza [mm²]

El equipo empleado en este ensayo ha sido la prensa MTS 810 Material Testing Systems.

4.6.6. Test de lixiviación

Se ha empleado el método TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) para determinar la movilización de las sustancias solubles presentes en los nuevos materiales desarrollados.

El procedimiento aplicado ha sido el EPA 1311, consistente en reducir el tamaño de partícula sólida hasta 150 µm y mezclarlo con una cantidad 20 veces superior en peso de fluido extractante, el cual se obtuvo de la combinación de 64,3 ml de NaOH (1N) y 5,7 ml de ácido acético glacial para, finalmente, enrasar con agua destilada hasta 1 litro. A continuación la mezcla se ha sometido a una rotación de 30±2 r.p.m. durante 24 horas a una temperatura de 22±3°C.

Finalmente, el extracto líquido se ha obtenido tras un proceso de filtrado a través de un filtro de nitrato de celulosa de 0,6 micrómetros. Dicho extracto ha sido analizado mediante ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente), una técnica de análisis inorgánico elemental e isotópico capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica.

La norma US-EPA establece las concentraciones límite a partir de las cuales los elementos As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg, Se y Ag se consideran como peligrosos.

5. Resultados y discusión

5.1. Caracterización de las materias primas.

5.1.1. PH , superficie específica y densidad relativa

Altos valores de pH favorecen la reacción puzolánica entre la sílice de las cenizas y la cal del geosilex. Las CVC presentan un pH básico de 9,3 siendo superior el valor de pH de la fuente de cal, geosilex.

Muestra	pH	Área superficial (cm ² /g)	Densidad relativa (kg/m ³)
CVC	9,3	4273	2.480
Geosilex	12,5	6224	2.378

Tabla 5.1 Valores de pH, área superficial y densidad relativa de las materias primas

Los valores de la superficie específica de los residuos obtenidos por el método Blaine (Cebrian & Pisonero, 1971) son más altos para el geosilex que para las cenizas volantes de carbón, presentando ambos residuos similar densidad relativa.

5.1.2. Análisis CNHS y contenido en materia orgánica y carbonatos

El análisis CNHS de la arcilla y de los residuos, CVC y geosilex se muestra en la Tabla 5.2. El contenido en C de las CVC es bajo (4,0 %), lo que indica una eficiente combustión de la central térmica. El contenido en carbono en la arcilla y las CVC equivale al carbono orgánico presente en las materias primas y al procedente de la descomposición de los carbonatos. El contenido en nitrógeno es muy bajo y contienen azufre. El contenido en carbono del geosilex (1,01 %) proviene de la descomposición de la calcita, además contiene una pequeña cantidad de azufre.

Muestra	Materia orgánica(%) ^a	Carbonatos (%)	%C	% H	%N	%S
Arcilla	2,29 ± 0,09	7,36 ± 0,33	2,25 ± 0,01	0,34 ± 0,004	0,05 ± 0,002	0,032 ± 0,008
CVC	2,25 ± 0,07	11,98±0,58	4,01 ± 0,15	0,037 ± 0,000	0,05 ± 0,001	0,121±0,008
Geosilex	3,12± 0,12	16,6 ± 0,55	1,01± 0,02	2,71 ± 0,01	0,09± 0,007	0,025± 0,009

Tabla 5.2 Materia orgánica y análisis elemental (CNHS-O) de los residuos

^(a)Determinado de acuerdo con ASTM D-2974

La composición química de la arcilla es similar a la de las arcillas utilizadas en la fabricación de ladrillos industriales. El análisis químico por FRX indica que la sílice (54,4%), el óxido de aluminio (12,4%) y el óxido de calcio (8,8%) son los constituyentes principales de la arcilla, presentando una cantidad menor de óxido de hierro (4,6%) y óxidos alcalinos y alcalinotérreos, tales como óxido de potasio (3,4%) y óxido de magnesio (2,5%) (Tabla 5.3).

Las cenizas de carbón están compuestas principalmente (> 70 % en peso) por: SiO₂ (53,3%) y Al₂O₃ (21,0%). Los óxidos Fe₂O₃, CaO, K₂O y MgO, en orden decreciente de abundancia, están presentes en porcentajes del 1-8 % en peso, mientras que el contenido en sulfatos es bajo, 0,8 %.

La composición de las cenizas es similar a la de la arcilla empleada como materia prima, por lo que su uso puede disminuir el consumo de arcilla a emplear en la fabricación de ladrillos cerámicos. Las cenizas de acuerdo a su composición se pueden clasificar como cenizas de clase F sílicoaluminosas de carácter puzolánico. La pérdida por calcinación 4,7% indica un bajo contenido en inquemados.

El geosilex está compuesto fundamentalmente por CaO (67,2 %), presentando una pérdida de ignición elevada (27,7 %) debido a la fácil carbonatación del residuo.

Contenido en óxidos (%)	Arcilla	CVC	Geosilex
SiO₂	54,43	53,34	1,93
Al₂O₃	12,36	21,02	1,13
Fe₂O₃	4,58	7,20	0,12
CaO	8,76	3,77	67,16
MgO	2,46	1,57	0,09
MnO	0,03	0,05	-
K₂O	3,37	1,87	-
TiO₂	0,60	0,90	0,04
P₂O₅	0,11	0,40	0,01
SO₃	0,68	0,82	1,62
ZnO	0,026	-	-
SrO	0,027	-	-
ZrO₂	0,033	-	-
Cl	-	-	0,03
Cu	-	0,01	-
Cr	-	0,0-2	-
Ni	-	0,02	-
Rb	-	0,01	-
Zn	-	0,02	-
Sr	-	0,14	-
Ba	-	0,23	-
Pb	-	0,01	-
LOI	12,51	4,74	27,76

Tabla 5.3 Composición química de la arcilla, las cenizas volantes de carbón y del geosilex

5.1.3. Difracción de Rayos X (DRX)

La figura 5.1 muestra el difractograma de rayos X de la arcilla cruda. El patrón de difracción es complejo. Las fases mayoritarias corresponden a cuarzo (SiO₂), calcita

(CaCO_3) y dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], mientras que los pequeños picos de difracción revelan la presencia de feldespato y una pequeña cantidad de yeso y filosilicatos.

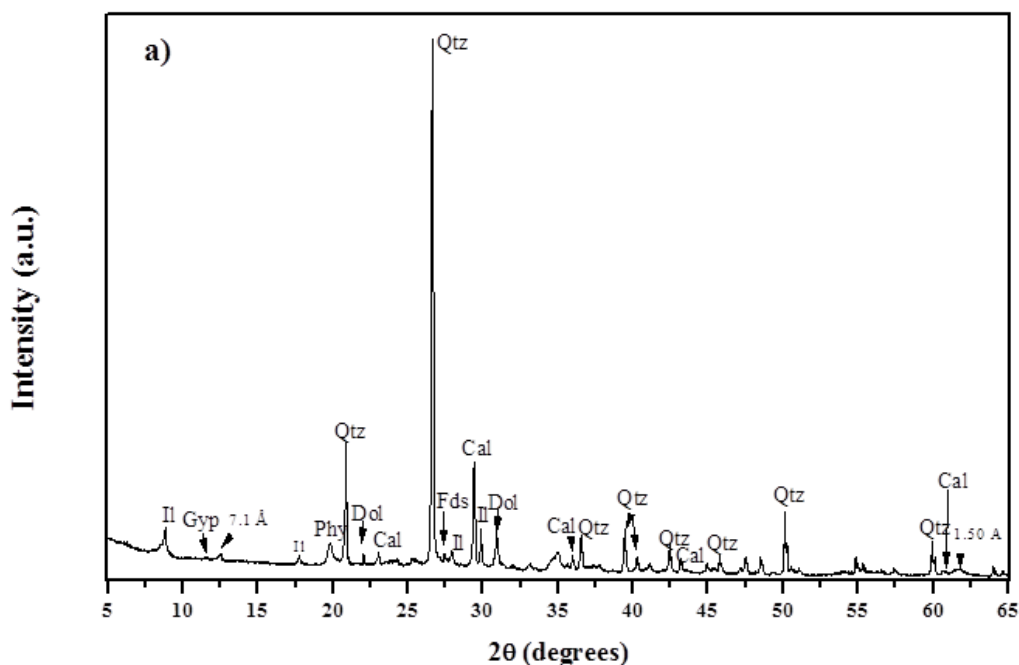


Figura 5.1 DRX de la arcilla cruda

Las cenizas volantes de carbón están constituidas por partículas minerales parcialmente vítreas debido a la elevada temperatura del proceso de combustión y al enfriamiento rápido con una menor proporción de fases cristalinas como indica el patrón de DRX. Los componentes cristalinos presentes en las cenizas volantes de

carbón son la mullita, un silicato de alúmina ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), cuarzo y hematita observándose en menor cantidad sulfato de calcio, calcita y óxido de calcio.

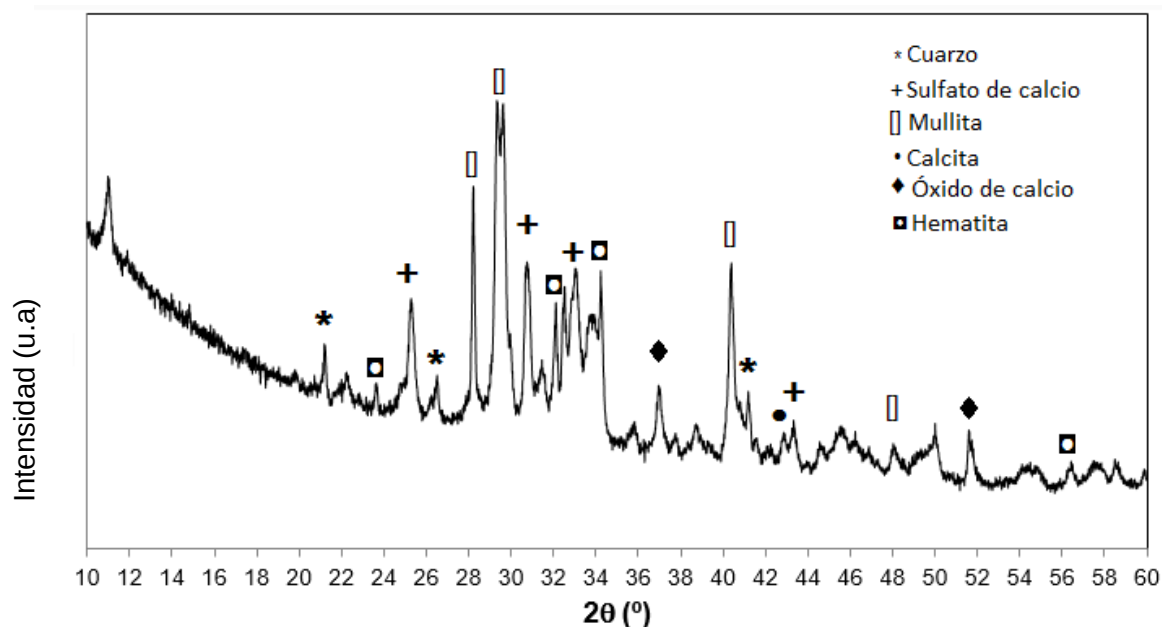


Figura 5.2 DRX de las cenizas de carbón

Los datos de DRX del residuo geosilex indican que éste está constituido principalmente por portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), observándose también los picos de difracción del carbonato de calcio, indicando la carbonatación del residuo.

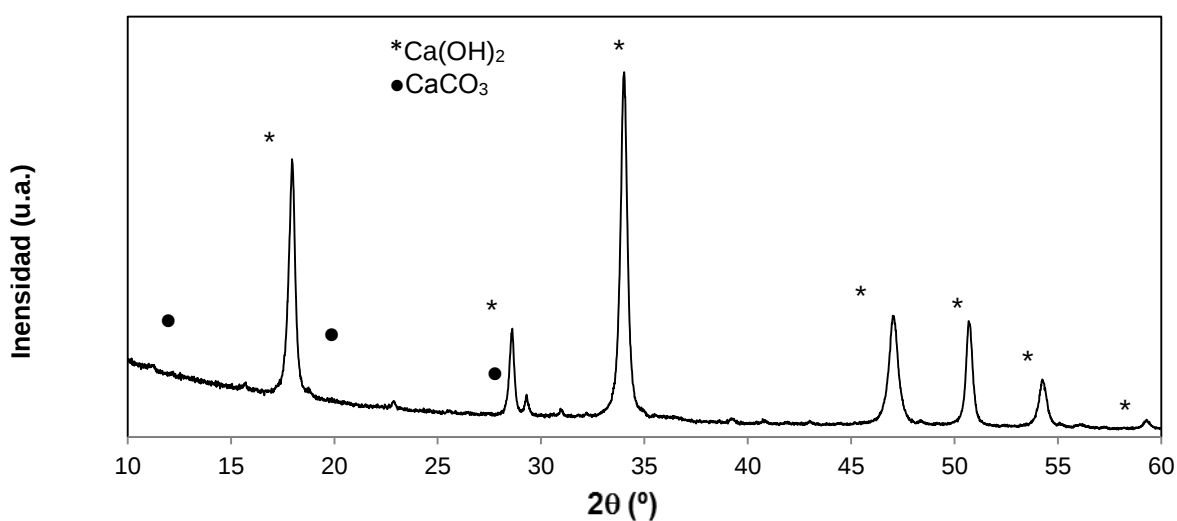


Figura 5.3 DRX de geosilex

5.1.4. Estudio microestructural (SEM)

La micrografía SEM de la arcilla (Figura 5.4) indica que esta materia prima está compuesta de partículas de diferentes tamaños angulosas y, en menor medida, circulares. El análisis EDAX indica algunas áreas ricas en sílice y otras más ricas en aluminosilicatos.

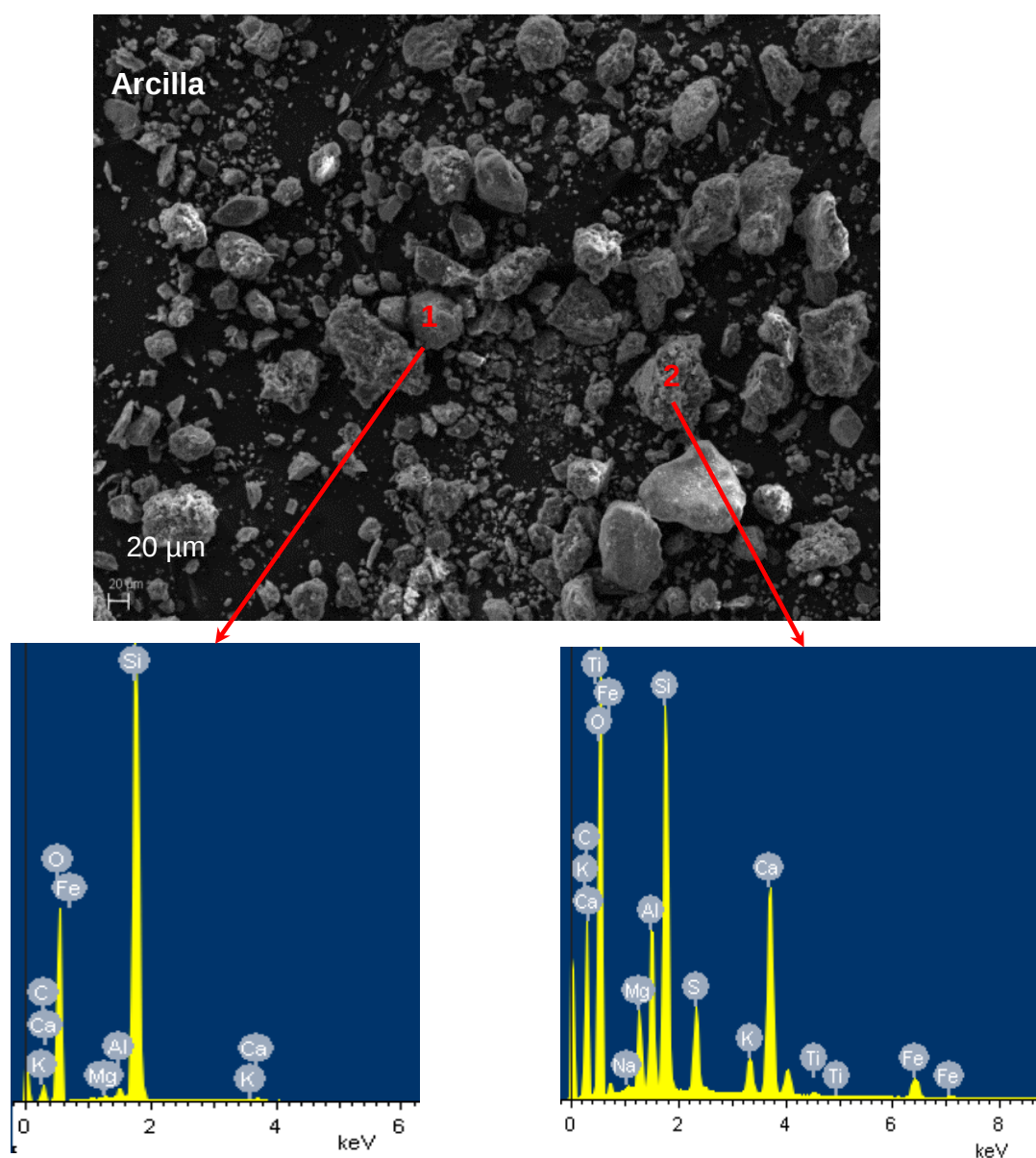


Figura 5.4 Micrografía SEM-EDAX de la arcilla empleada

Las cenizas volantes de carbón presentan un aspecto pulverulento, con coloración parda, debido a su contenido en hierro. En su micrografía SEM se observan numerosas partículas irregulares vítreas y partículas esféricas compactas y huecas, denominadas cenosferas de diversos tamaños, compuestas principalmente de sílice y alúmina.

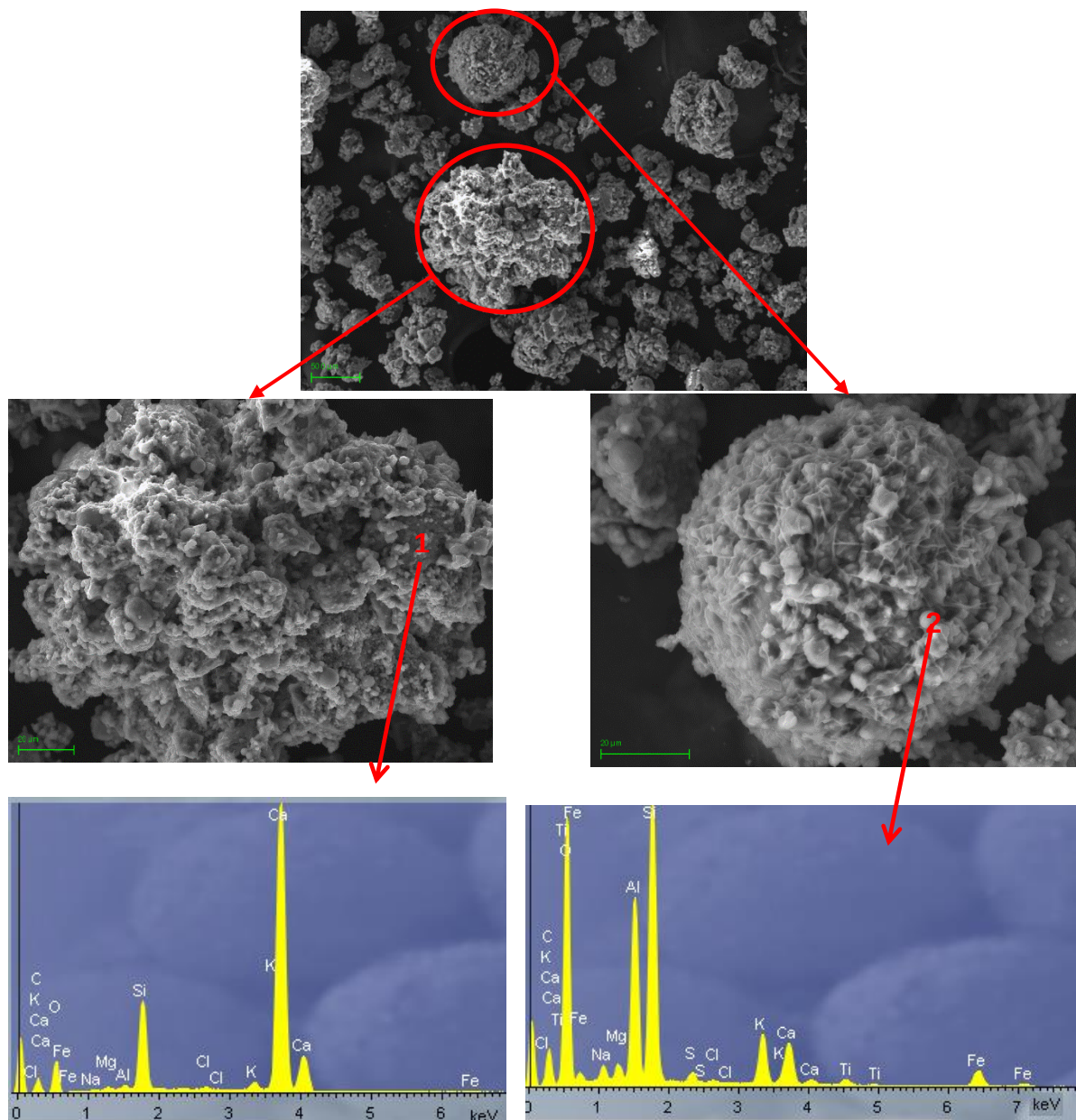


Figura 5.5 Micrografía SEM-EDAX de las CVC

En la micrografía de la figura 5.5 se observa un tipo de geometría característica de las CVC llamadas pleurosferas, cenosferas con otras esferas más pequeñas en su interior. Su composición química es rica en Si, Al y Fe. Las partículas con alto contenido en calcio son gránulos esféricos y lisos, mientras que las que contienen mayor contenido en hierro son esferas más vítreas y con superficie rugosa.

En el residuo geosilex se observan partículas casi esféricas e irregulares con gran variedad de tamaños, de menor tamaño que las de las cenizas. El análisis EDAX

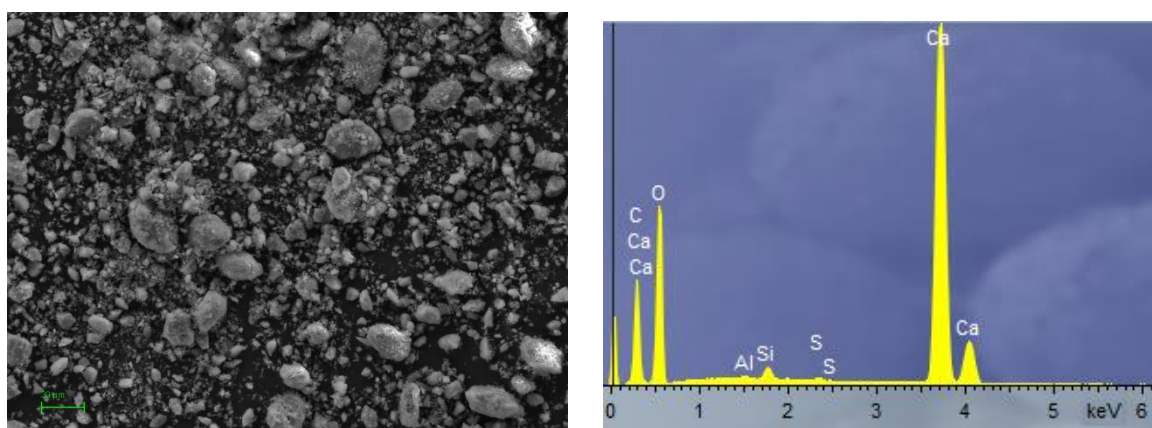


Figura 5.6 SEM-EDAX de geosilex

muestra que todas las partículas están compuestas principalmente por calcio conteniendo trazas de Si, Al, y S.

La distribución del tamaño de partícula de la arcilla y de los residuos CVC y geosilex se presenta en la Figura 5.7. Los tamaños de partícula de las CVC son más finos que las de la arcilla y el geosilex como muestra el tamaño medio de partícula, D_{50} , que oscila entre 19,61 μm para las CVC siendo 21,84 μm para el geosilex y 24,37 μm para la arcilla. El porcentaje de partículas finas (<2 mm) varía desde el 4,35% en volumen para el geosilex hasta el 9,56 % en volumen para las CVC (Tabla X). Todas las materias primas están constituidas fundamentalmente por partículas del tamaño de la limo y de la arena. El tamaño de partícula influye en la actividad puzolánica debido al aumento de la superficie de las partículas y a la velocidad de la reacción hidráulica. (Agarwal, 2006)

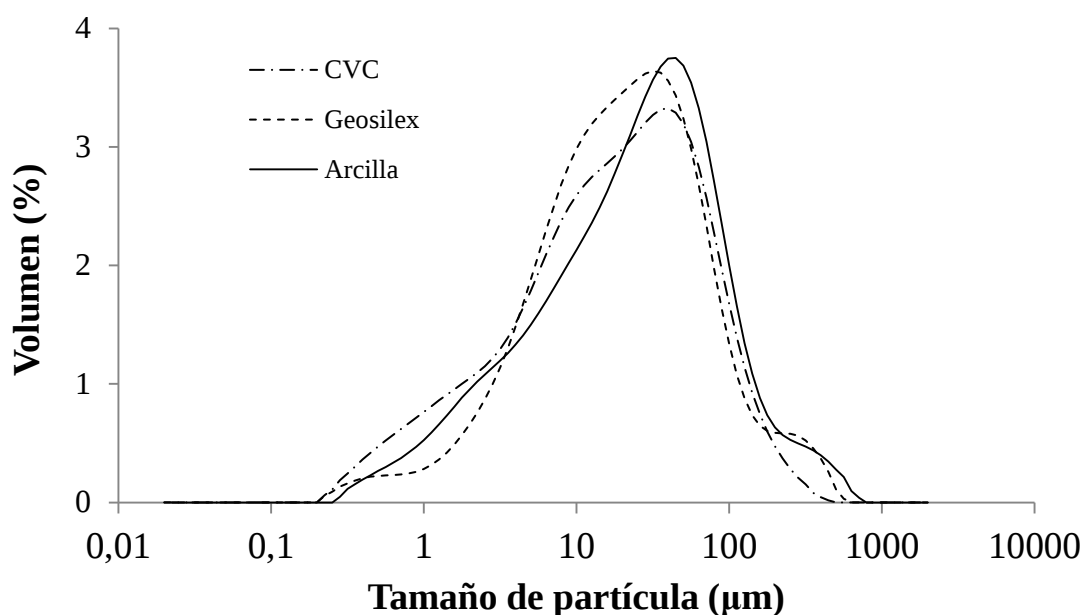


Figura 5.7 Distribución de tamaño de partícula de la arcilla, CVC y geosilex

Distribución del tamaño de partículas (mm)	Arcilla (% part.)	CVC (% part.)	Geosilex (% part.)
Contenido en arcilla < 0.002)	7,10	9,56	4,35
Contenido en limo (0.002-0.063)	69,22	69,62	74,68
Contenido en arena (0.063 -2)	23,67	20,82	20,97

Tabla 5.4 Distribución de tamaño de partículas de la arcilla y residuos CVC y geosilex

5.2. Caracterización de los ladrillos

En este estudio se han realizado ladrillos mediante dos técnicas: cocción y cementación. Para el método de cocción se han utilizado como materias primas arcillas y cenizas volantes de carbón, para el método de cementación se han reutilizado dos residuos: geosilex y cenizas volantes de carbón. En ambos tipos de ladrillos se ha estudiado el porcentaje de residuo a añadir, sin modificar sustancialmente las propiedades físicas y mecánicas.

En el caso de los ladrillos arcilla-CVC se han fabricado gamas de composición 0-50% en peso de CVC. En la figura 5.8 se puede apreciar que el color de los ladrillos antes del proceso de cocción es grisáceo, aumentando éste su intensidad al aumentar la cantidad de ceniza en la composición. Tras el proceso de cocción los ladrillos presentar un color anaranjado, similar para cualquier composición.

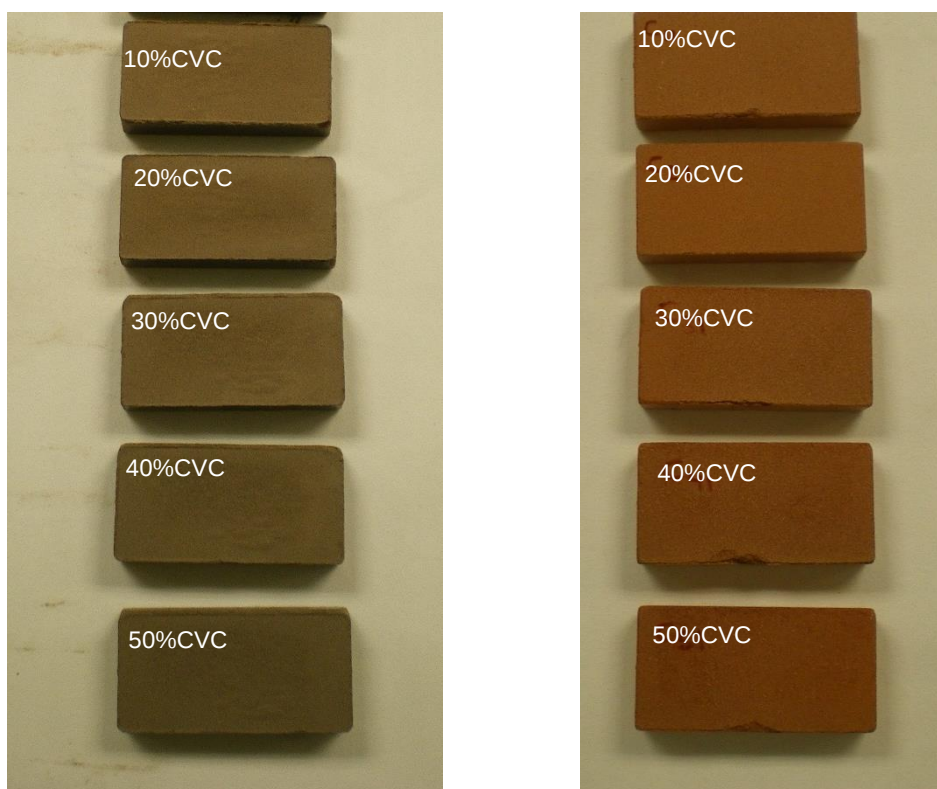
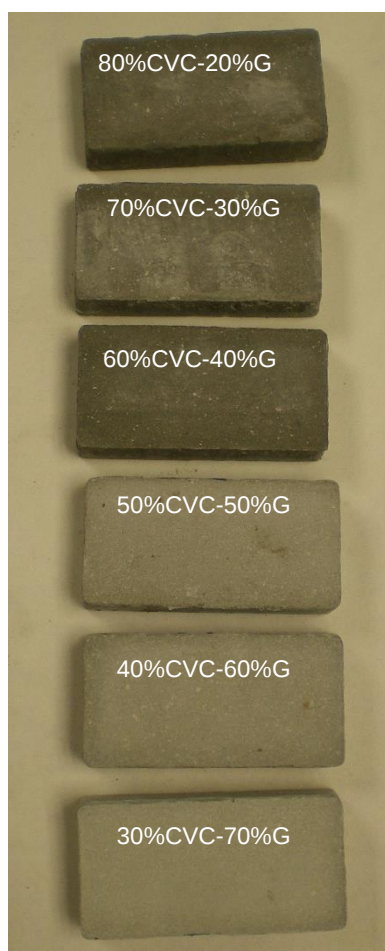


Figura 5.8 Ladrillos de arcilla-CVC (a) antes del proceso de cocción y (b) después del proceso de cocción.

Para los ladrillos sílico-calcáreos se han preparado muestras con composiciones 80-30% de CVC (20-70% Geosilex), las muestras con composiciones fuera de este rango sufrieron agrietamientos en el proceso de curado en agua durante 28 días, como puede observarse en la figura 5.8b. Esto puede ser debido a las reacciones de expansión álcalis-carbonatos al producirse la absorción de agua debido a un incremento de volumen que provoca la rotura del material (Hinojosa et al., 2014)



(a)



(b)

Figura 5.9 (a) Ladrillos sílico-calcareos CVC-G. (b) Ladrillos agrietados tras el proceso de curado.

5.2.1. Pérdida de peso tras sinterización y contracción lineal de los ladrillos cocidos

La contracción lineal es un parámetro clave para los ladrillos cocidos y refleja el comportamiento de expansión/contracción durante el tratamiento térmico. Depende de los materiales fundentes, o de la cantidad de fase líquida generada durante la cocción, que reduce el espacio entre partículas, y de la descomposición de los componentes gaseosos, que expanden los poros. La contracción lineal de la arcilla fue del -0,24 % mostrando un comportamiento de expansión. La adición de CVC disminuye la contracción lineal a medida que se incorporan cantidades crecientes de residuo. Con la adición del 20 % de CVC se produce una ligera expansión sin embargo, con la adición de mayores cantidades de residuo se produce una

contracción. Esto puede ser debido a la menor pérdida por ignición del residuo (4,7 %) frente a la pérdida por ignición de la arcilla (12,5 %) (Tabla 5.4.), indicando una mayor liberación de gases en la arcilla.

La pérdida de peso tras sinterización de la arcilla a 1000 °C es de 10,85 %. La adición de adiciones crecientes de CVC reduce la pérdida por calcinación, debido a la menor LOI del residuo. La pérdida de peso es atribuida a la eliminación del agua químicamente unida debido a la deshidroxilación de los silicatos, la combustión de materia orgánica y la descomposición de los carbonatos.

	Contracción Lineal tras sinterización	Pérdida de peso tras sinterización
A	-0,239 ± 0,053	10,85 ± 0,092
A-10CVC	-0,056± 0,022	10,20 ± 0,05
A-20CVC	-0,036± 0,020	9,56± 0,04
A-30CVC	0,008± .0,041	9,17 ± 0,06
A-40CVC	0,148 ± 0,045	8,60 ± 0,10
A-50CVC	0,034 ± 0,066	7,90 ± 0,12

Tabla 5.5 Contracción lineal y pérdida de peso tras sinterización

5.2.2. Densidad aparente, porosidad aparente y absorción de agua

La adición de residuo CVC apenas modifica la densidad aparente de los ladrillos cocidos, reduciéndose ligeramente con adiciones superiores al 30 % en residuo. Los ladrillos de arcilla cocida presentan el mayor grado de densificación teniendo una densidad aparente de 1.881 kg/m³. La densidad aparente se reduce hasta 1.732 kg/m³ para la muestra con un porcentaje del 50% en peso de cenizas volantes de carbón, una reducción del 7,9 %. La porosidad aparente aumenta del 28,3 % para los ladrillos control hasta el 32.6% para los ladrillos que contienen la máxima cantidad de residuo adicionado (50 % en peso). La absorción de agua, medida indirecta de la porosidad abierta y factor clave para la durabilidad de los ladrillos sigue la misma tendencia que la porosidad aparente con la adición de CVC con respecto al ladrillo control. La

absorción de agua del ladrillo control es del 15,7% obteniéndose el máximo valor de 18,8%, con la incorporación del 50% en peso de CVC. Este comportamiento podría ser debido a la composición química de la arcilla y el residuo CVC. El porcentaje en peso de SiO_2 y Al_2O_3 de la arcilla y las CVC es de 66,8 % y del 74,4 %, respectivamente. Estos compuestos químicos están formando el esqueleto o armazón de los materiales cerámicos. Además las materias primas están formadas por materiales fundentes, óxidos alcalinos y alcalinotérreos que disminuyen la temperatura de formación de la fase líquida (K_2O , MgO y CaO) en proporciones del 14,6 % y del 7,2 % para la arcilla y las CVO, respectivamente, y componentes gaseosos, que generan gases e hinchaban los cuerpos cerámicos durante el proceso de cocción a alta temperatura teniendo un contenido en materia orgánica del 2,29 % y 2,25 % y de carbonatos del 7,36 y 11,98 % respectivamente, la arcilla y el residuo. Cuando la temperatura se incrementa desde temperatura ambiente hasta 1000 °C se produce tanto la descomposición de la materia orgánica a aproximadamente 550 °C como la descomposición de los carbonatos a aproximadamente 800 °C, generando CO_2 . Las muestras con mayor contenido en arcilla contienen un mayor contenido en agentes fundentes que aumentan la cantidad de fase líquida y su formación a menor temperatura, generando material fundido durante el proceso de cocción que comprime los intersticios (Abi, 2014) (Uz & Ozdag, 2004), lo que genera una mayor densificación y una menor porosidad en los ladrillos conteniendo sólo arcilla, predominando el efecto fundente sobre el de formador de poros debido a la descomposición de los gases. A medida que incrementa el contenido de CVC se reduce el contenido en fundentes, dando lugar a una ligera menor densificación y a una mayor porosidad aparente en las muestras conteniendo el residuo CVC.

	Densidad aparente – (Kg/m ³)	Porosidad aparente (%)	Absorción (%)
A	1.881± 18	28,26 ± 0,58	15,07 ± 0,44
A-10CVC	1.875± 16	29,09 ± 0,59	15,55 ± 0,44
A-20CVC	1.839± 28	29,30 ± 0,43	15,93 ± 0,29
A-30CVC	1.808± 10	29,84 ± 0,38	16,50 ± 0,30
A-40CVC	1.766± 17	31,43± 0,43	17,80± 0,27
A-50CVC	1.732 ± 11	32,61 ± 0,39	18,83 ± 0,26

Tabla 5.6 Densidad aparente, porosidad aparente y absorción de agua de los ladrillos Arcilla-CVC

Para los ladrillos obtenidos por el método de cementación después de su curado en agua a temperatura ambiente durante 28 días (Tabla 5.7), la densidad aparente obtenida es menor, disminuyendo esta propiedad al aumentar el contenido en geosilex. Así los ladrillos 80CVC-20G tienen una densidad aparente de 1.481 kg/m³ reduciéndose hasta 1.341 kg/cm³ para los especímenes 30CVC-70G, una reducción del 9,5 % con la incorporación del 70 % de geosilex. Esto puede ser debido a la menor densidad del residuo geosilex (2.378 kg/m³) con respecto a la densidad del residuo CVC (2.480 kg/m³) (Tabla 5.1.).

La porosidad aparente de los ladrillos sílico-calcáreos oscila entre el 37,2 % para los ladrillos 70CVC-30G hasta el valor de 34,68 % para los especímenes 40 CVC-60G, no siguiendo ninguna tendencia. La absorción de agua ligeramente aumenta con la cantidad de geosilex, variando esta propiedad desde el 24,42 % para las muestras 80CVC-20G hasta 26,64 % para los ladrillos 30CVC-70G

	Densidad aparente (kg/m ³)	Porosidad aparente (%)	Absorción (%)
80CVC-20G	1.,481± 10	36,15 ± 0,50	24, 42 ± 0,45
70CVC-30G	1.,461± 31	37,32 ± 1,51	24,51 ± 0.41
60CVC-40G	1.412± 16	36,08 ± 0,46	25,56 ± 0,54
50CVC-50G	1.400 ± 7	37,05 ± 0.52	26,46 ± 0,35
40CVC-60G	1.375± 10	34,68± 0,29	25,23 ± 0,34
30CVC-70G	1.341± 18	35,53± 0,57	26,64 ± 0,92

Tabla 5.7 Densidad aparente, porosidad aparente y absorción de agua de los ladrillos CVC-Geosilex

El valor máximo de absorción de agua que establece la norma ASTM C67-07a: 2003 depende tanto de la finalidad principal de los ladrillos como del medio ambiente al que son expuestos. Para ladrillos resistentes a condiciones climatológicas severas, la absorción de agua no puede ser superior al 17%. Para ladrillos resistentes a condiciones meteorológicas moderadas, la absorción de agua no puede ser superior a 22%, y no se establece límite para ladrillos no expuestos a la intemperie. Estos resultados indican que los ladrillos de arcilla cocida conteniendo hasta el 30 % de CVC cumplen la normativa para su uso en condiciones meteorológicas severas, mientras que los ladrillos de arcilla con contenidos superiores pueden ser usados para condiciones meteorológicas moderadas y los ladrillos sílico calcáreos sólo se pueden emplear cuando no están expuestos a la intemperie. Los valores altos de absorción de agua podrían dar lugar a la solubilización de sulfatos solubles cuando se empleen en condiciones muy húmedas, dando lugar a eflorescencias. Además, cuando se expongan a condiciones climáticas muy frías, pueden presentar una baja resistencia al daño por congelación debido a su alta capacidad de absorción de agua.

5.2.3. Succión

La unión de los ladrillos con el mortero depende en gran parte de la capacidad de succión del agua del ladrillo y del poder de retención de agua del mortero. Como se observa en la tabla 5.8, para las probetas de arcilla cocida, la adición de cenizas volantes de carbón aumenta la succión de agua pasando de 0,281 g/cm²min en las probetas control con 100% de arcilla, hasta 0,326 g/cm²min para una composición del 50%CVC-50%A.

En la tabla 5.9, se puede observar que la succión de agua para los especímenes obtenidos por el método de cementación CVC-G, no sigue una tendencia, siendo máxima la succión de agua, 0,264 g/cm²min, para la composición 80CVC-20G, obteniendo valores comprendidos entre 0,100 g/cm²min y 0,165 g/cm²min.

Según el reglamento RL-88 (RL-88 , 2004), deben evitarse valores de succión superiores a 0,45 g/cm²·min para asegurar un curado adecuado del mortero, ya que

un ladrillo con valores altos de succión podría deshidratar dicho mortero. Por esta razón, se recomienda humedecer los ladrillos antes de su colocación cuando los valores de succión sean mayores a $0,15 \text{ g/cm}^2$. Como puede observarse, todos los ladrillos cumplen la normativa aunque deberían ser humedecidos antes de su colocación.

	Succión ($\text{g/cm}^2\text{min}$)
A	$0,281 \pm 0,049$
A-10CVC	$0,246 \pm 0,009$
A-20CVC	$0,260 \pm 0,018$
A-30CVC	$0,278 \pm 0,005$
A-40CVC	$0,302 \pm 0,003$
A-50CVC	$0,326 \pm 0,004$

Tabla 5.8 Succión de agua de los ladrillos Arcilla-CVC

	Succión ($\text{g/cm}^2\text{min}$)
80CVC-20G	$0,264 \pm 0,014$
70CVC-30G	$0,164 \pm 0,011$
60CVC-40G	$0,136 \pm 0,012$
50CVC-50G	$0,100 \pm 0,008$
40CVC-60G	$0,165 \pm 0,009$
30CVC-70G	$0,151 \pm 0,007$

Tabla 5.9 Succión de agua de los ladrillos sílico-calcareos CVC-Geosilex

5.2.4. Resistencia la compresión

La resistencia a la compresión es el índice más crítico para materiales de construcción con funciones estructurales. En la Tabla 5.8 a se muestran los resultados del ensayo de compresión realizado tanto a las probetas de arcilla-CVC cocidas (Tabla 5.10) como a los ladrillos sílico-calcareos CVC-G obtenidos por el método de cementación (Tabla 5.11). En el caso de los ladrillos de arcilla cocida (Tabla 5.8a),

puede observarse como el valor de la resistencia a la compresión disminuye al aumentar el contenido en cenizas volantes de carbón. Cabe destacar que al añadir el 10-20 % de CVC a la composición, el valor de resistencia a compresión no sufre una disminución significativa. Sin embargo, al ir aumentando dicho porcentaje, la resistencia se reduce a valores de hasta 26,25 MPa, lo cual representa aproximadamente una disminución del 56 % en esta propiedades con respecto a probeta control que tiene una resistencia a compresión de 59,34 MPa. Estos datos están de acuerdo con los valores obtenidos de densidad aparente, porosidad y absorción de agua. Las probetas con menor densidad aparente, mayor porosidad aparente y mayor porosidad abierta presentan valores más bajos de esta propiedad mecánica, debido a que los poros alargados irregulares pueden actuar como concentradores de tensiones que disminuyen la resistencia a la compresión.

	Resistencia a compresión (MPa)
A	59,34± 5,75
A-10CVC	57,60± 4,38
A-20CVC	50,27± 2,84
A-30CVC	39,26 ± 4,21
A-40CVC	34,04 ± 1,66
A-50CVC	26,25± 1,66

Tabla 5.10 Resistencia a compresión de los ladrillos Arcilla-CVC

En los bloques sílico-calcareos obtenidos por el método de cementación, la resistencia mecánica no sólo se atribuye a la densificación, como en el caso de los ladrillos cocidos, sino además a los productos cementosos formados en la reacción puzolánica. Los resultados del ensayo de resistencia a compresión (Tabla 5.8b) permiten observar que los bloques con composición 60%CVC-40%G, 50%CVC-50%G y 40%CVC-60%G, presentan la cantidad óptima de materiales puzolánicos (SiO_2 y Al_2O_3) presentes en las CVC y de hidróxido de calcio (presente en el geosilex)

para dar lugar a una mayor fracción de hidratos de siliciato cálcico e hidratos de aluminato cálcico, responsables de la resistencia mecánica de los ladrillos sílico-calcáreos. En estas composiciones se obtienen valores de resistencia a compresión de aproximadamente 45 MPa, reduciéndose esta propiedad hasta aproximadamente 26-32MPa para las composiciones que incorporar una mayor cantidad de cenizas 80-70 % en peso y una cantidad inferior de cenizas 30 % en peso. En las primeras esta pérdida de propiedades mecánicas puede ser debido a una deficiencia de Ca(OH)_2 debido a una cantidad insuficiente de geosilex, mientras que en las segundas puede ser debido a una deficiencia de SiO_2 y Al_2O_3 debido a una cantidad pequeña de CVC.

	Resistencia a compresión (MPa)
80CVC-20G	26,21± 3,40
70CVC-30G	31,64 ± 1,50
60CVC-40G	45,42 ± 1,40
50CVC-50G	45,84 ± 6,99
40CVC-60G	42,77± 6,14
30CVC-70G	26,25± 1,66

Tabla 5.11 Resistencia a compresión de los ladrillos sílico-calcáreos (CVC-Geosilex)-

5.2.5. Test de lixiviación

Debido a la gran cantidad de elementos contaminantes en las cenizas de carbón y para evaluar el grado de inmovilización tanto en los ladrillos de arcilla cocida como en los ladrillos sílico-calcáreos, se han realizado test de lixiviación mediante el método 1311 establecido por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA).

Se han sometido a dicho test las muestras de ladrillos de arcilla cocida control y con el más alto contenido en cenizas (A-50CVC) y las muestras de ladrillos sílico-calcáreos con las composiciones extremas en ambos residuos, CVC y Geosilex.

Como puede observarse, las concentraciones de metales pesados en todos los casos están por debajo de los límites establecidos por la USEPA, por lo que se puede concluir que las CVC son materias primas adecuadas para la fabricación tanto de ladrillos cocidos de arcilla como de ladrillos sílico-calcáreos y su empleo no producirá problemas ambientales asociados a metales pesados.

Componente (ppm)	A	Muestras			Límites US-EPA (ppm)
		A-50CVC	80CVC- 20G	30CVC- 70G	
As	0,025	0,54931	0,00081	0,00114	5
Ba	0,096	0,17131	1,44962	2,76251	100
Cd	0,0002	0,00004	0,00004	0,00003	1
Co	0,001	0,00631	0,00043	0,00145	-
Cr	0,115	0,01744	0,00462	0,00007	5
Cu	0,277	0,11638	0,14252	0,13543	5
Ni	0,010	0,00814	0,00194	0,00779	-
Pb	0,0001	0,00019	0,00006	0,00257	5
Sb	0,0010	0,00220	0,00189	0,00006	-
Se	0,005	0,02214	0,05057	0,00861	1
V	0,138	0,26605	0,00471	0,00035	-
Zn	0,004	0,00280	0,00073	0,00316	300

Tabla 5.12 . Resultados del ensayo de lixiviación de metales pesados mediante test TCLP (método EPA 1311)

5.2.6. Estudio microestructural (SEM)

La evolución textural y porosidad de los ladrillos de arcilla-CVC y ladrillos sílico-calcáreos se analizó mediante análisis SEM. En la figura 5.10 se puede observar que la porosidad de la arcilla apenas cambia con la adición de pequeñas cantidades de CVC, 20 % en peso, siendo este cambio más sustancial cuando se adiciona un 50 % de residuo. La porosidad de las muestras es fundamentalmente porosidad abierta, pudiendo observar pequeños poros cerrados. La cantidad de fase líquida y su viscosidad no es suficiente para cerrar eficientemente la porosidad abierta, observándose una fase vítrea incompleta. La baja capacidad de fusión de las CVC hace que incorporaciones altas de residuo produzca una menor cantidad de fase vítrea, por tanto los poros no se llenan, conectándose, dando lugar a una mayor

porosidad abierta de acuerdo con los datos de absorción de agua. Hay un predominio del efecto de formación de poros debido a la baja cantidad de fundentes presentes en las CVC. Además, en las muestras que contienen CVC se pueden observar la presencia de cenosferas presentes en el residuo.

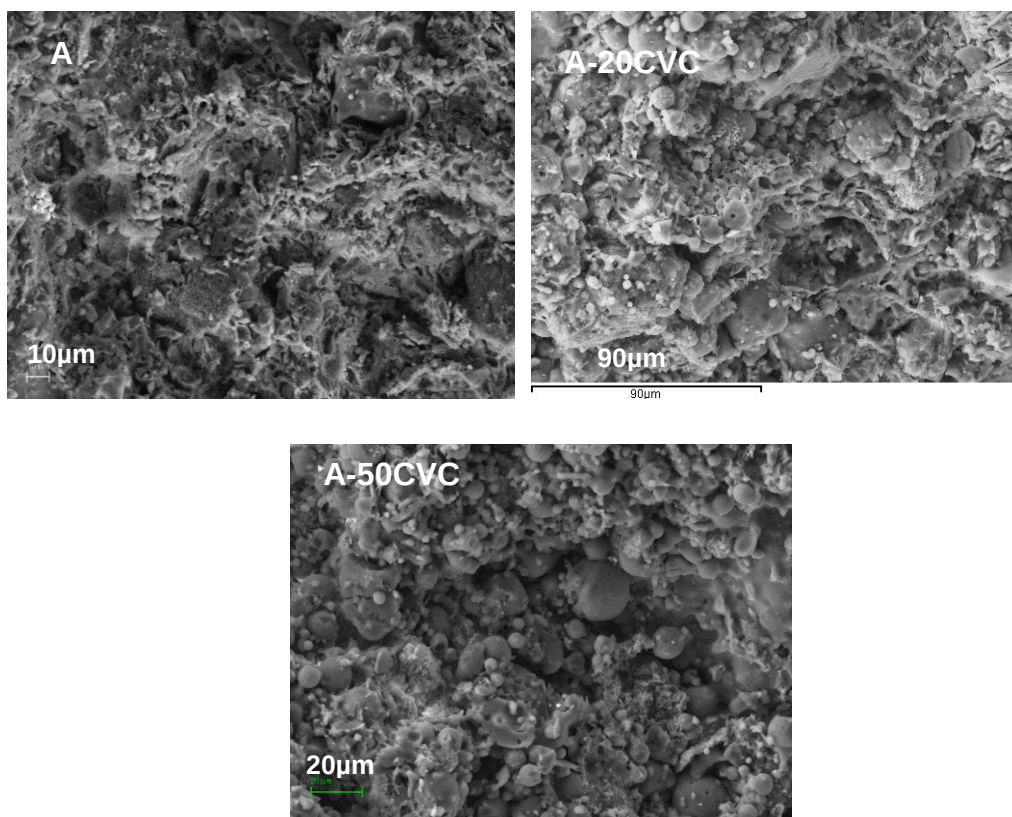


Figura 5.10 Micrografía SEM de los ladrillos cocidos A; A-20CVC y A-50CVC

En las micrografías SEM de los ladrillos sílico-calcareos se observa el gel silicato cálcico hidratado, de poca cristalinidad y de apariencia amorfa, fundamentalmente en las muestras con un contenido medio en CVC (50 % en peso). En la muestra con mayor contenido en cenizas se observa además una gran cantidad de cenosferas sin reaccionar. A medida que se adiciona geosilex a las cenizas se observa un aumento de la fase gel, principalmente en la muestra 50CVC-50G. Nuevas adiciones de geosilex produce una reducción de la fase de silicato cálcico hidratado, observándose la fase portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), sin reaccionar, que cristaliza en láminas hexagonales.

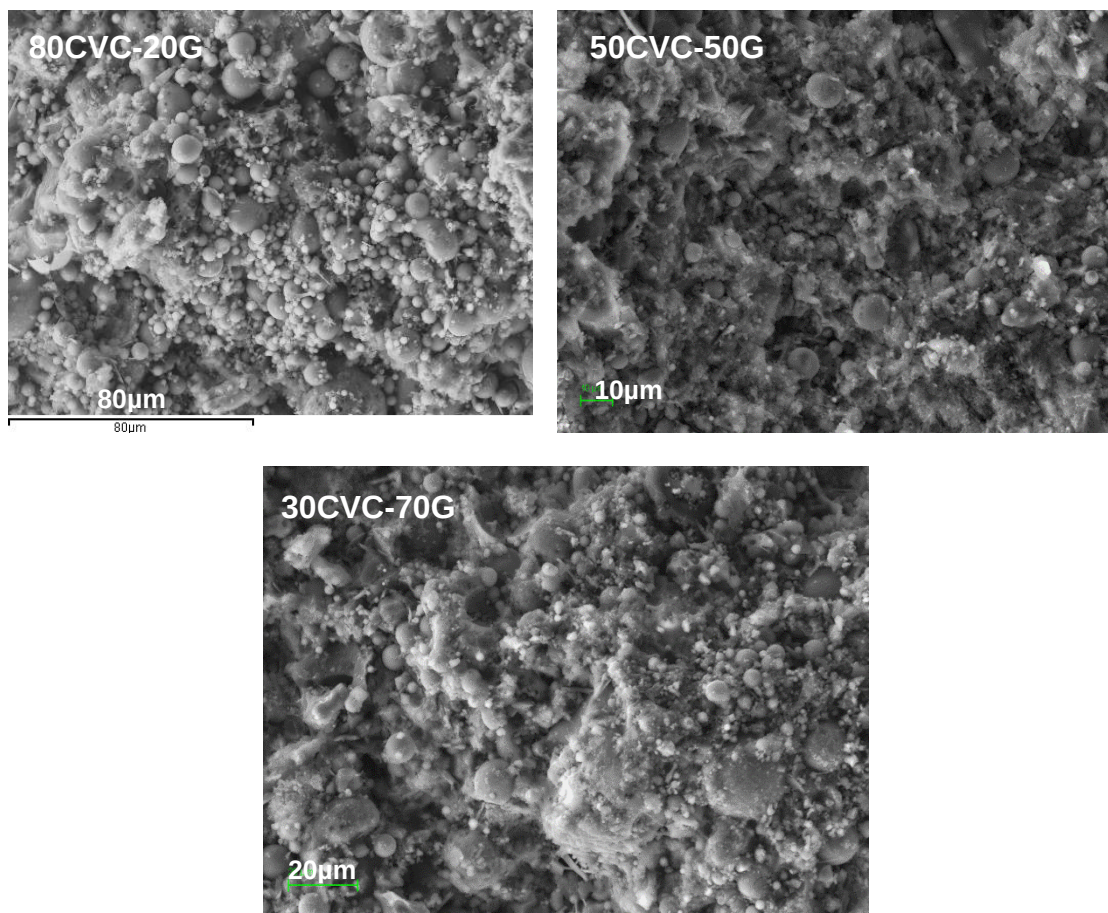


Figura 5.11 Micrografía SEM-de los ladrillos sílico-calcareos 80CVC-20G; 50CVC-50G y 30CVC-70G

5.2.7. Difracción de Rayos X

La composición mineralógica de los ladrillos de arcilla-CVC cocidos a 1000 °C fue determinada por DRX (Fig. 5.12.). La incorporación de CVC no produce una variación significativa en las fases mineralógicas cristalinas con respecto al ladrillos control conteniendo sólo arcilla, incrementando la cristalinidad de las muestras con el contenido en CVC. El cuarzo, SiO_2 , es la fase más importante, aunque también se pueden observar picos de difracción debido a la presencia de aluminosilicatos principalmente akermanita gehlenita tetragonal $\text{Al}_1\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{O}_7\text{Si}_{1.5}$, o gehlenita tetragonal $\text{Al}_{1.25}\text{Ca}_{1.96}\text{Fe}_{0.12}\text{Mg}_{0.24}\text{Na}_{0.05}\text{O}_7\text{Si}_{1.39}$. Observándose también la presencia de augita monoclínica $\text{Al}_{1.388}\text{Ca}_{0.742}\text{Fe}_{0.162}\text{Mg}_{0.016}\text{O}_6\text{Si}_{1.5}$.

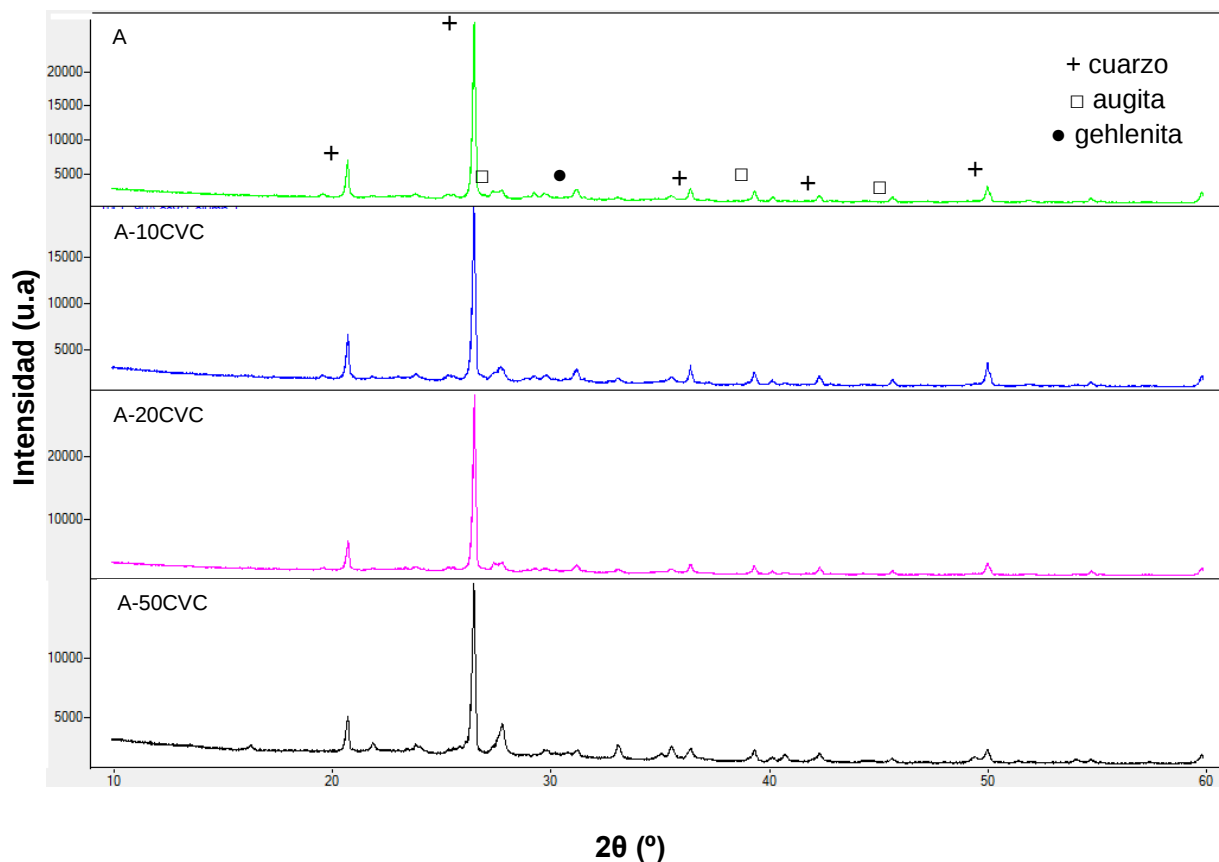


Figura 5.12 DRX de los ladrillos CVC-A

En la figura 5.13 de los ladrillos sílico-calcáreos CVC-G se observa los picos de difracción presentes en las materias primas como cuarzo, mullita presente en las cenizas, así como hidróxido cálcico y calcita del geosilex sin reaccionar. Como se esperaba las muestras con mayor contenido en cenizas presentan mayor cantidad de cuarzo y mullita, mientras que en las muestras con mayor contenido en geosilex se observa una mayor intensidad de los picos correspondientes al hidróxido cálcico y calcita. En todos ellos se observa la presencia de pequeños picos de difracción, debido a su carácter amorfo, correspondientes a silicatos cálcicos hidratados formados por la reacción puzolánica entre la sílice presentes en las cenizas y la cal presente en el geosilex.

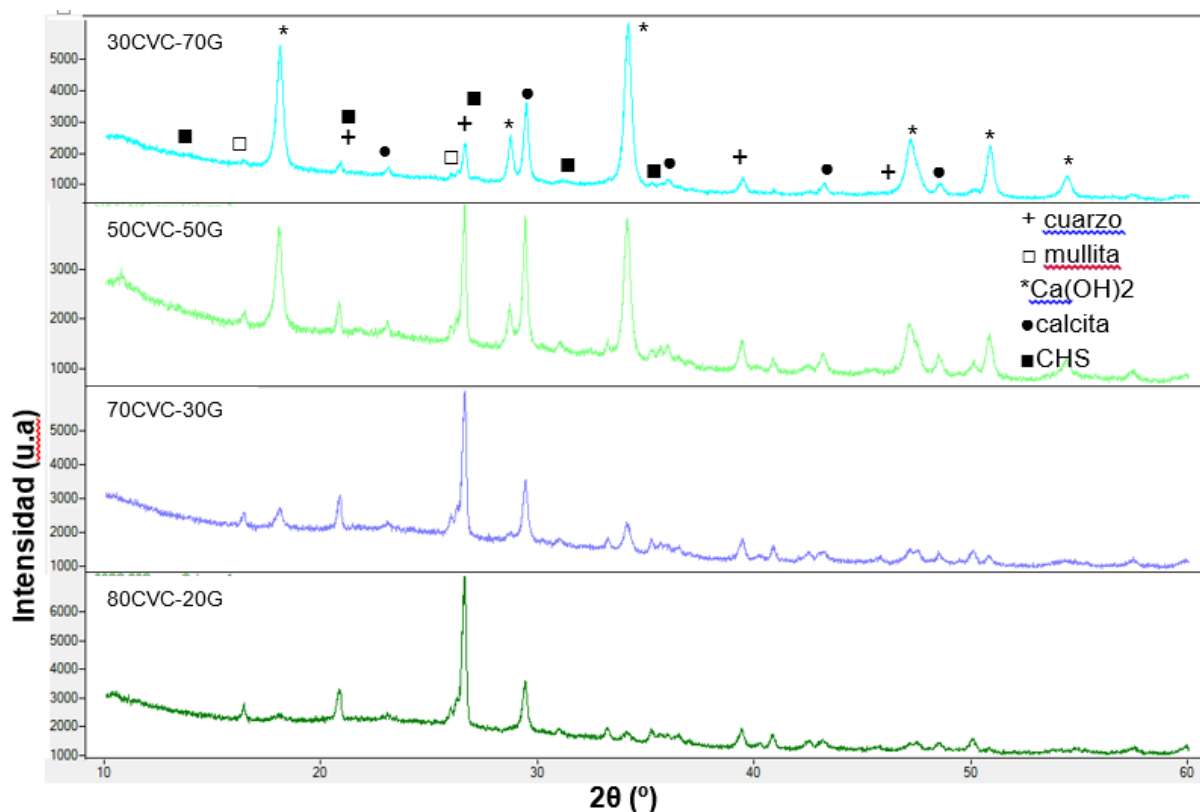


Figura 5.13 DRX ladrillos CVC-G

5.2.8. Espectroscopia infrarroja (FTIR)

En los espectros de Espectrometría Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se pueden observar tres regiones (Figura 5.14). En la región de $3800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ se observa un pico centrado a aproximadamente 3645 cm^{-1} y una banda muy ancha centrada a aproximadamente 3410 cm^{-1} relacionados con los modos de vibración de alargamiento de OH. El primer pico se puede asignar al OH libre presente en la portlandita que aumenta a medida que se incrementa el contenido de geosilex y la banda ancha se puede asignar a la vibración de alargamiento de las moléculas de agua presentes en el gel CSH formado durante la hidratación de las materias primas.

La segunda región, entre $1800\text{ y }1200\text{ cm}^{-1}$, muestra la presencia de una pequeña banda centrada a 1645 cm^{-1} y una banda intensa centrada a 1420 cm^{-1} . La primera se asigna a los modos de flexión de las moléculas de agua y la más intensa se atribuye a los modos de vibración simétricos y asimétricos del $(\text{CO}_3)^{2-}$, que confirma

la presencia de carbonatos, siendo más intensa a medida que se incrementa la cantidad de geosilex, debido a la carbonatación de este residuo.

La tercera región, entre 1200 y 850 cm^{-1} , muestra una banda ancha centrada a 985 cm^{-1} característica de los modos de estiramiento del Si—O que provienen de las cenizas y del gel CSH, esta banda es tanto más intensa en los bloques sílico-calcáreos con mayor contenido en cenizas. La banda centrada a 870 cm^{-1} se asigna al pico secundario de la vibración de flexión de los carbonatos (Allali, Joussein, IdrissiKandri, & Rossignol, 2016.).

El pico a 675 cm^{-1} podría ser asignado a la vibración de un material cristalino del grupo Al-O.

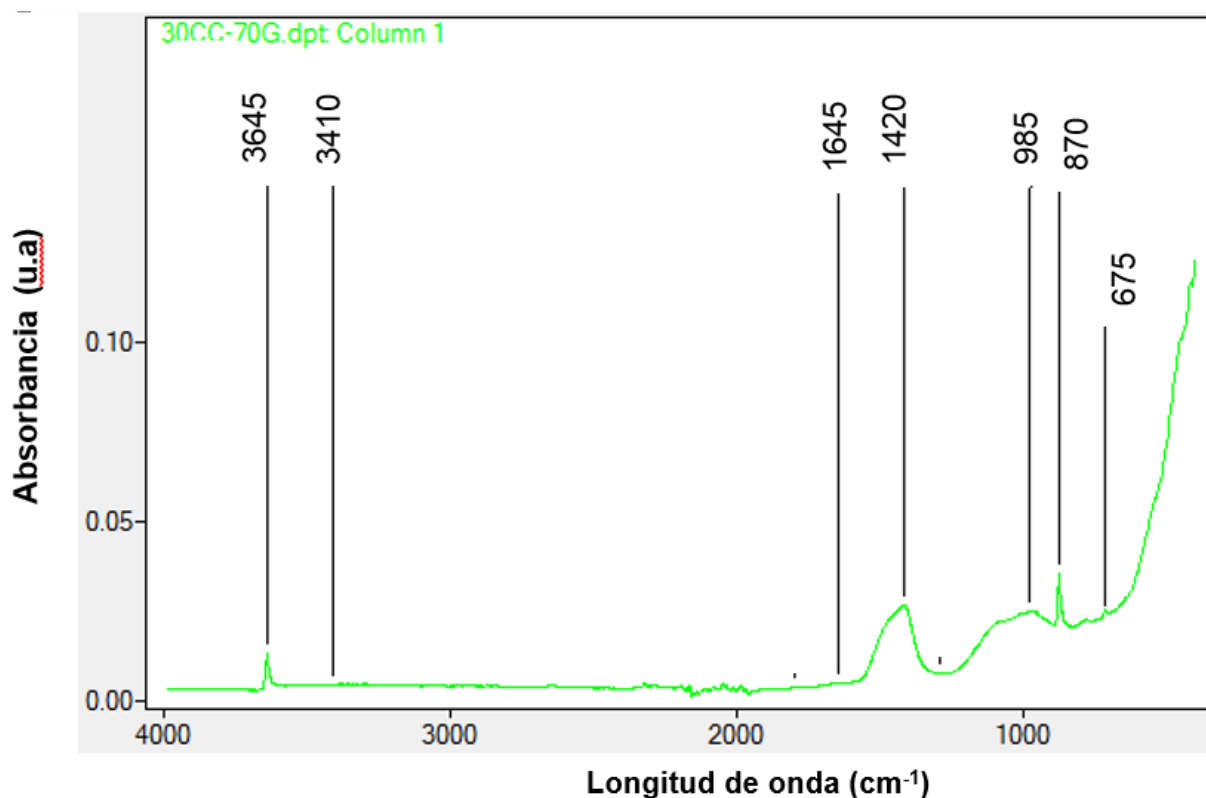


Figura 5.14 Espectroscopia ladrillos cementantes 30CVC-70G

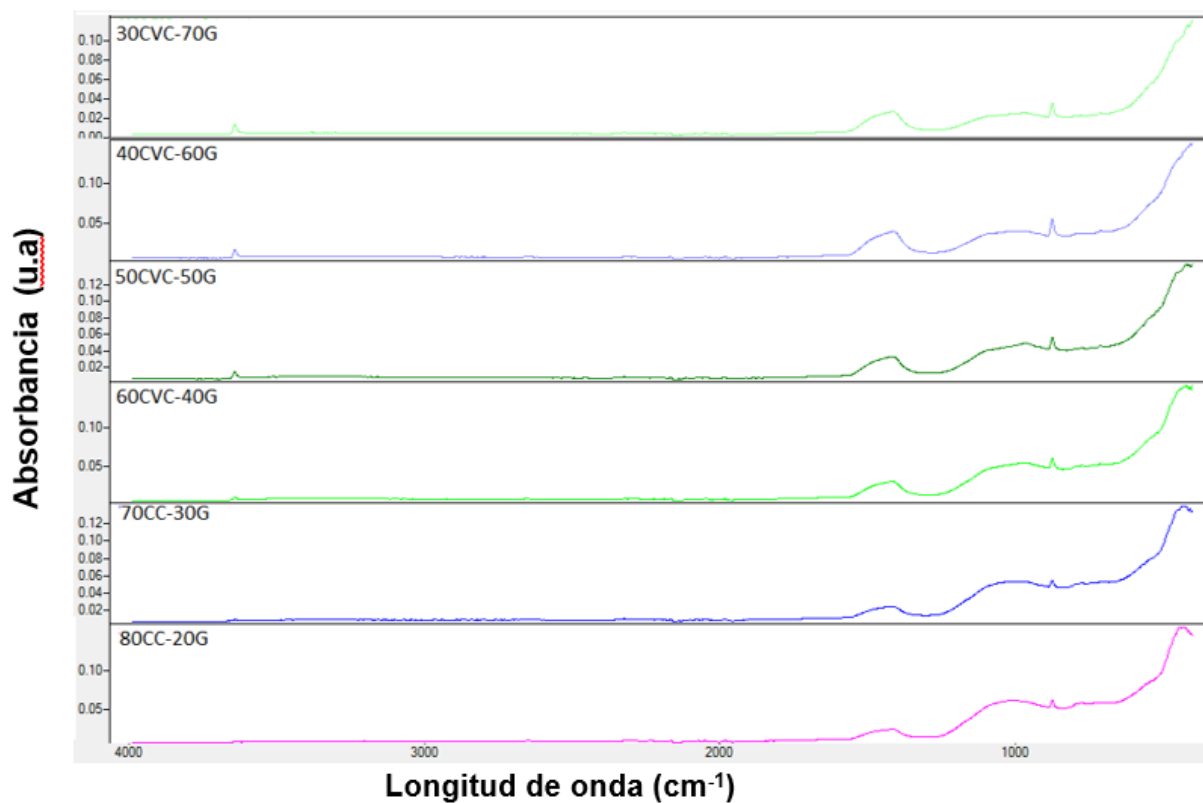


Figura 5.15 Superposición de espectroscopia de ladrillos cementantes CVC-Geosilex

6. Evaluación económica

Una evaluación económica consiste en un análisis tanto cualitativo como cuantitativo. Un análisis económico cuantitativo detallado es realmente difícil de realizar y no es objeto del presente trabajo. Sin embargo, con fines meramente orientativos, se ha realizado una comparación económica para estimar la variación de los costes al introducir el residuo como materia prima.

6.1. Precio unitario de los materiales

En el caso de la fabricación de ladrillos de arcilla cocida, las materias primas utilizadas son la propia arcilla y el agua necesaria para proporcionar la plasticidad requerida para la fase de moldeo. Sin embargo, para los ladrillos cementantes, el método convencional utiliza como materias primas arena, cal y agua. En la tabla 6.1 se muestra el precio por tonelada de los materiales mencionados y de los residuos empleados en este trabajo: cenizas volantes de carbón y Geosilex.

Material	€/tn
Arcilla	5,3
Arena	14,75
Cal viva	420
Agua	1,27
Geosilex	303,5
Cenizas volantes de carbón	0

Figura 6.1 Coste de materias primas

Las cenizas de carbón tienen un coste nulo al tratarse de un residuo que no necesita tratamiento previo para ser aprovechado. Sin embargo, aunque el Geosilex es considerado un residuo de la industria del acetileno, al estar comercializado, tiene un coste de adquisición.

Estos precios han sido obtenidos tras consultar en empresas del sector. Ninguno de ellos incluye gastos de transporte, mano de obra, gasto energético, ni beneficio

industrial por lo que la comparación económica se limita al coste de adquisición en origen.

6.2. Ladrillos de arcilla cocida

En la tabla 6.2 se muestra la comparación del coste de materias primas al realizar una tonelada de ladrillos con y sin añadir cenizas volantes de carbón.

Composición	Material	€/tn	% de material	Sub-total €/tn
100%A	Arcilla	5,3	100	5,3
	Agua	1,27	11	0,14
TOTAL (€/tn)				5,44
80%A- 20%CVC	Arcilla	5,3	80	4,24
	Cenizas volantes de carbón	0	20	0
	Agua	1,27	10	0,13
TOTAL (€/tn)				4,37

Figura 6.2 Comparativa del coste de materias primas para 1 tonelada de ladrillos con composición 100%A y 80%A-20%CVC

La comparativa ha sido realizada con los ladrillos de composición 80%A-20%CVC por ser éstos los que más porcentaje de ceniza admiten sin que la resistencia mecánica se vea apenas afectada consiguiendo una reducción del 22 % en el precio de las materias primas.

6.3. Ladrillos sílico-calcáreos

En la tabla 6.3. se muestra la comparación de costes de adquisición de materias primas en origen necesarias para la fabricación según la composición original y para una composición de 60%CVC-40%G, ya que con ésta se ha obtenido el valor más alto de resistencia a la compresión.

Composición	Material	€/tn	% de material	Sub-total €/tn
Tradicional	Cal viva	420	40	168
	Arena	14,75	60	9,88
	Agua	1,27	11	0,14
TOTAL (€/tn)				178,02
60%CVC- 40%G	Geosilex	303,5	40	121,2
	Cenizas volantes de carbón	0	60	0
	Agua	1,27	11	0,14
TOTAL (€/tn)				121,34

Figura 6.3 Comparativa del coste de materias primas para 1 tonelada de ladrillos con composición 60%CVC-40%G y composición 60%Arena-40%Cal viva

Como se puede observar, sustituir la arena por cenizas volantes de carbón, y la cal viva por geosilex supone una reducción del coste de las materias primas del 31,8 %.

7. Conclusiones

Este estudio demuestra que los residuos generados en las centrales térmicas de carbón pueden ser valorizados como materia prima en elementos cerámicos de construcción en lugar de ser almacenado en vertederos, con los posibles riesgos medio ambientales que ello conlleva.

En base a los resultados obtenidos podemos extraer las siguientes conclusiones:

1. Las cenizas volantes de carbón de acuerdo con su composición se pueden clasificar como cenizas de clase F silicoaluminosas de carácter puzolánico. Son cenizas ricas en SiO_2 y Al_2O_3 , teniendo una composición química similar a la de las arcillas empleadas para la fabricación de ladrillos de arcilla cocida, por lo que su uso puede disminuir el consumo de materia prima en la fabricación de ladrillos cerámicos.
2. La incorporación de cantidades crecientes de CVC produce ladrillos con densidad aparente ligeramente inferior, mientras que la porosidad aparente y la absorción de agua aumentan con el consiguiente detrimento en las propiedades mecánicas. Los ladrillos con mayor contenido en CVC contienen un menor contenido en agentes fundentes, por lo que se genera menor material fundido durante el proceso de cocción y los poros no se rellenan, lo que genera mayor porosidad predominando el efecto formador de poros debido a la descomposición de los gases.
3. Los datos obtenidos indican que es posible obtener ladrillos cerámicos con el 20% en peso de CVC, cocidos a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, que cumplen con los estándares tecnológicos de ladrillos tradicionales y poseen propiedades mecánicas similares a los ladrillos de arcilla estándar, consiguiendo un ahorro del 22 % en el precio de las materias primas.
4. Gracias al carácter puzolánico de las cenizas volantes de carbón, y al elevado contenido en cal del residuo geosilex obtenido en la industria del acetileno, se pueden emplear estos dos residuos como materia prima para la fabricación de ladrillos sílico-calcáreos. La fabricación de ladrillos sílico-

calcáreos al producirse a temperatura ambiente, supone un gran ahorro de energía, con respecto al coste energético de la fabricación de ladrillos de arcilla convencionales, que requiere temperaturas del orden de 850-1050°C, reduciéndose la emisión de CO₂.

5. La densidad aparente y la absorción de agua de los ladrillos sílico-calcáreos, después de 28 días de curado a temperatura ambiente, disminuye al aumentar el contenido en geosilex. No obstante los ladrillos que mejores propiedades mecánicas presentan son los de una composición 60CVC-40G, 50CVC-50G y 40CVC-60G, con valores de resistencia a la compresión comprendidos entre 45,8-42,8 MPa, debido a que presentan la cantidad óptima de materiales puzolánicos (SiO₂ y Al₂O₃) presentes en las CVC y de hidróxido de calcio, presente en el geosilex, para dar lugar a una mayor fracción de silicatos cálcicos hidratados y de aluminatos cálcicos hidratados, responsables de la resistencia mecánica de los ladrillos sílico-calcáreos. La fabricación del ladrillo 60CVC-40G que emplea como materia prima residuos, supone un ahorro económico en materias primas del 31,8 % con respecto a la fabricación de una unidad sílico-calcárea convencional.
6. El uso de las cenizas volantes de carbón para la fabricación de ambos tipos de ladrillos no supone un riesgo medio ambiental por lixiviación de metales pesados.

8. Bibliografía

- Abi, E. (2014.). *Effect of borogypsum on brick properties*. Constr. Build. Mater. 59,195–203.
- AENOR. (s.f.). *Métodos de ensayo de piezas para fábrica de albañilería. Parte 1: Determinación de la resistencia a compresión. UNE-EN 772-1:2011+A1*. Madrid: AENOR Junio de 2016.
- Agarwal, S. (2006). *Actividad puzolánica de diversos materiales silíceos*. Cem Concr Res 36, 1735-1739.
- Allali, F., Joussein, E., IdrissiKandri, N., & Rossignol, S. (2016.). *The influence of calcium content on the mixture of sodium silicate with different additives Na_2CO_3 , NaOH and $\text{AlO}(\text{OH})$* . Constr. Build. Mater. 121, 588–598.
- ASTM C618 – 08 a. (s.f.). *Standard Specification for Fly Ashand Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*.
- ASTM C67-07a:2003. (s.f.). *Standard Test Methods for Sampling and Testing Brick and Structural Clay Tile*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007, www.astm.org.
- Belviso, C., Cavalcante, F., Lettino, A., & Fiore, S. (2011). *Effects of ultrasonic treatment on zeolite synthesized from coal fly ash*, Ultrason. Sonochem. 18, 661–668.
- Bhattacharjee, U., & Kandpal, T. C. (2002). *Potential of fly ash utilisation in India* Energy 27, 151-166.
- Cebrian, J. L., & Pisonero, F. (1971). *Determinación de la superficie específica por el método Blaine en cenizas volantes y cementos puzolánicos*, Materiales de construcción 142 (21), 81-91.
- Centro de estudios y experimentación de obras públicas (CEDEX). (Diciembre de 2011). *Cenizas volantes de carbón y cenizas de hogar o escorias*. Obtenido de <http://www.cedexmateriales.es>:
http://www.cedexmateriales.es/upload/docs/es_CENIZASVOLANTESDECARBONYCENIZASDEHOGAROESCORIASDIC2011.pdf
- Diario Oficial de la Unión Europea. (2008). *Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas*. Obtenido de <https://www.boe.es/doue/2008/312/L00003-00030.pdf>

Dirección General de la Energía (DGXVII), Comisión Europea. (1996). *Ahorro energético en la industria de la cerámica estructural. Acción del programa Thermienº I 227.*

Directiva Comunitaria. (2008). DIRECTIVA 2008/98/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 19 de noviembre de 2008.

ECOBA. (s.f.). *European Coal Combustion Products Association*. Obtenido de www.ecoba.com

Ecologistas en acción. (Septiembre de 2004). <http://www.ecologistasenaccion.org/>. Obtenido de <http://www.ecologistasenaccion.org/article672.html>

ENDESA. (s.f.). Obtenido de <http://www.endesaeduca.com/>

Erol, M., Küçükbayrak, S., & Ersoy-Meriçboyu, A. (2008). *Comparison of the properties of glass, glass-ceramic and ceramic materials produced from coal fly ash*. J. Hazard Mater. 153, 418–425.

Galán, E., González, I., & Fabbri, B. (2002). *Estimation of fluorine and chlorine emissions from Spanish structural ceramic industries The case study of the Bailén area Southern Spain*. Atmospheric Environment 36, 5289-5298.

geosilex.com. (s.f.). *GEOSILEX*. Obtenido de <http://www.geosilex.com/>

González, A., Navia, R., & Moreno, N. (2009). *Fly ashes from coal and petroleum coke combustion: current and innovative potential applications*. Waste Manag. Res. 27, 976–987.

Goren, R., Ozgur, C., & Gocmez, H. (2006). *The preparation of cordierite from talc, fly ash, fused silica and alumina mixtures*. Ceram. Int. 32, 53–56.9 -21.

Greenpeace. (2006). *Central de Ciclo Combinado Litoral de Almería de 860 MW T.m. de Carboneras. Memoria Resumen del proyecto de instalación. Alegaciones de Greenpeace*.

Greenpeace. (2009). *El carbón: un futuro negro*. Obtenido de <http://www.greenpeace.org:> http://www.greenpeace.org/espana/Global/espana/report/cambio_climatico/09-06-12.pdf

Guggenheim, S., & Martín, R. (1995). *Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the Aipea and CMS Nomenclature Committees Vol. 43, No. 2, 255-256*.

H., T., Miyagawa, A., Eguchi, H., & Hino, R. (2004). *Synthesis of a single-phase Na-Azeolite from coal fly ash by dialysis*, Ind. Eng. Chem. Res. 43, 6090–6094.

Hinojosa, M., Galvín, A., Agrela, F., Perianes, M., & Barbudo, A. (2014). *Potential use of biomass bottom ash as alternative construction material: Confliictive chemical parameters according to technical regulations*. Fuel, 128:248-59.

- Jain, D., Khatri, C., & Rani, A. (2010). *Fly ash supported calcium oxide as recyclable solid base catalyst for Knoevenagel condensation reaction*. Fuel Process. Technol. 91,1015–1021.
- Joseph, B., & Mathew, G. (2012). *Influence of aggregate content on the behavior of fly ash based geopolymer concrete*. Sci. Iran. A 19, 1188–1194.
- Jung J., H. P. (2001). *Mullite ceramics derived from coal fly ash*, J. Mater.Sci. Lett. 20 , 1089–1091.
- Kniess, C., Lima, J. d., Prates, P., Kuhnén, N., & Riella, H. (2007). *Dilithium dialuminium trisilicate phase obtained using coal bottom ash*. J. Non-Cryst. Solids 353, 4819–4822.
- Kockal, N. (2012). *Utilisation of different types of coal fly ash in the production of ceramic tiles*. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio 51, 297–304.
- Kumari, A., Pandey, V. C., & Rai, U. N. (2013). *Feasibility of fern Thelypteris dentata for revegetation of coal fly ash landfills*. Himachal Pradesh, India.
- Kuncoro, E., & Fahmi, M. (2013). *Removal of Hg and Pb in aqueous solution using coal fly ash adsorbent*. Procedia Earth Planetary Sci. 6, 377–382.
- Little, M., Adell, V., Boccaccini, A., & Cheeseman, C. (2008). *Production of novel ceramic materials from coal fly ash and metal finishing wastes*, Resour. Conserv. Recycl. 52, 1329–1335.
- M., N., Soares, P., & Souza, V. d. (2009). *Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method*, Fuel 88,1714–1719.
- Maroto-Valer, M., Taulbee, D., & Hower, J. (2001). *Characterization of differing forms of unburned carbon present in fly ash separated by density gradient centrifugation*. Fuel 80, 795–800.
- N.M., M., Petrik, L., Fatoba, O., & Hums, E. (2013). *Synthesis of zeolites from coal fly ash using mine waters*, Miner. Eng. 53, 9–15.
- Nath, P., & Sarker, P. (2011). *Effect of Fly Ash on the Durability Properties of High Strength Concrete*. Procedia Eng. 14, 1149–1156.
- Pandey, V., & Singh, N. (2010). *Impact of fly ash incorporation in soil systems*. Agric. Ecosyst. Environ. 136, 16–27.
- Ram, L., Srivastava, N., Jha, S., Sinha, A., Masto, R., & Selvi, V. (2007). *Management of lignite fly ash for improving soil fertility and crop productivity*. Environ. Manag. 40, 438–452.
- Red Electrica España. (2016). *El sistema eléctrico español. Avance 2016*. 4-5. Obtenido de http://www.ree.es/sites/default/files/downloadable/avance_informe_sistema_electrico_2016.pdf

- RL-88 . (2004). Pliego general de condiciones para la recepción de los cerámicos en las obras de construcción.
- Saputra, E., Muhammad, S., Sun, H., Anga, H., Tadéa, M., & Wang, S. (2012). *Red mud and fly ash supported Co catalysts for phenol oxidation*. Catal. Today 190, 68–72 .
- Sokolar, R., & Vodova, L. (2011). *The effect of fluidized fly ash on the properties of dry pressed ceramic tiles based on fly ash-clay body*. Ceram. Int. 37, 2879–2885.
- T., V., & Rao, G. (1991). *Adsorption op cadmium and chromium from wastewater by fly ash* , J. Environ. Sci. Health, Part A 26, 721–753.
- Taylor, H. (1997). *Cement Chemistry 2nd ed*. Thomas Telford. London.
- Teleprensa. (2010). Obtenido de <http://www.teleprensa.com/almeria-noticia-208481-entra-en-servicio-la-planta-de-desulfuracion-de-la-central-de-endesa-en-carboneras.html>
- Temuujin, J., van Riessen, A., & MacKenzie, K. (2010). *Preparation and characterisation of fly ash based geopolymer mortars*. Constr. Build. Mater. 24, 1906–1910.
- UNE. (2013). *UNE-EN 450-1:2013. Cenizas volantes para hormigon parte 1: Definiciones, Especificaciones y criterios de conformidad*.
- UNE-EN 772-13. (2001).
- Uz, V., & Ozdag, H. (2004). *The investigation of properties on plasticity, drying speed and physico-mechanical effects with the addition of into Eskisehir region roofing tile clay*. Int. Boron Symp. Proc. Book 2, 147–151.
- Vázquez Vilchez, M. (2004). *Posibilidades de uso cerámico de los minerales y rocas industriales de la provincia de Jaén. Jaén: Departamento de Geología, Universidad de Jaén. Jaén: Unión Gráfica, 242pp. Jaén*.
- Vázquez, M., & Jiménez-Millan, J. (2004). *Materias primas ricas en arcilla de las Capas Rojas Triásicas (Norte de Jaén, España) para fabricar materiales cerámicos de construcción*. Mater Construcc, 54, 5-20.
- Yao, Z., Xia, M., & Ye, Y. (2011). *Dilithium dialuminium trisilicate crystalline phase prepared from coal fly ash*. J. Mater. Eng. Perform. 21, 877–881.