

REDUCCIÓN DE CO₂ EN LA INDUSTRIA CEMENTERA POR MEDIO DE PROCESOS DE SÍNTESIS QUÍMICA

Juan Camilo Restrepo^{1}, Oscar Jaime Restrepo², Jorge Iván Tóbon³*

1. Arquitecto Constructor. M.Sc. Ph.D (c). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Arquitectura.
2. Ing. Minas y Metalurgia. M.Sc. Ph.D. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas.
3. Ingeniero Geólogo. M.Sc. Ph.D. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas.

*Contacto: jcrestre@unal.edu.co

RESUMEN:

El presente artículo busca mostrar una revisión inicial sobre las investigaciones desarrolladas entorno a la fabricación de fases puras de los silicatos cálcicos del cemento Pórtland, Alita y Belita, por medio de métodos alternativos de síntesis. El cemento Pórtland es el material más exitoso de los últimos años y hasta el momento no se identifica con claridad un material que pueda reemplazarlo. En el 2012 la producción mundial fue de 3.859 Mt/año, lo que equivale a un consumo per cápita de 548 kg/año y se espera que para el 2050 su producción se multiplique por un factor de 2.5, hasta cifras cercanas a 9.650 Mt/año [1], que equivaldría a un consumo per capita de 1005 kg/año, adicionalmente, su producción convencional genera un alto consumo energético e importantes emisiones de CO₂ generadas en su proceso convencional de síntesis y las cuales, dependiendo del tipo de planta, corresponden a cifras entre 0,62 y 0,97 toneladas de CO₂ por cada tonelada de cemento que se produce [2]. Este CO₂ es generado por la obtención y procesamiento de materias primas, la descarbonatación del CaCO₃ en la síntesis, la quema del combustible y la molienda final del Clinker al convertirlo finalmente en cemento. La mirada hacia este tipo de investigaciones, se sustenta en motivaciones ambientales, económicas, científicas y tecnológicas, que buscan contribuir con la generación de conocimiento y la posible implementación de metodologías no convencionales de fabricación de un material cementante comparable con el cemento Pórtland, con el objetivo de crear condiciones propicias para su escalamiento industrial.

Palabras Clave: *Cemento Pórtland, Métodos químicos de síntesis, Reducción de CO₂, Impacto ambiental, Nuevos materiales cementantes*

ABSTRACT:

This article shows an initial review of the research developed around manufacturing pure calcium silicate phases of Portland cement, Alite and Belite, through alternative methods of synthesis. Portland cement is the most successful material in the last few years and so far not clearly identify a material that can replace it. In 2012 world production was 3.859 Mt/year, equivalent to a per capita consumption of 548 kg/year and is expected that by 2050 its production was multiplied by a factor of 2.5, to figures close to 9.650 Mt/year [1], which amount to a per capita consumption of 1005 kg / year, additionally, its conventional production generates high energy consumption and significant CO₂ emissions in its conventional synthesis process and which, depending on the type of plant, figures correspond to between 0.62 and 0.97 tCO₂/tcement produced [2]. This CO₂ is generated by the production and processing of raw materials, decarbonization of limestone in the synthesis, fuel burn and finish grinding of clinker to finally

turn it into cement. This research is based on environmental, economic, scientific and technological motivations, which seek to contribute to the generation of knowledge and possible local implementation of unconventional methods of manufacturing a cementitious material comparable to Portland cement, with the aim of creating conditions conducive to industrial upgrading.

Keywords: *Portland cement, Chemical synthesis methods, CO₂ reduction, Environmental impact, New cementitious materials*

1. INTRODUCCIÓN

El cemento Pórtland resulta de calcinar hasta fusión parcial a una temperatura de 1450°C, por un proceso de síntesis en estado sólido, mezclas homogéneas de caliza y arcilla del cual se obtiene el Clinker, constituido principalmente por silicatos y aluminatos anhídros de calcio, que se muelen con yeso para obtener finalmente el cemento. Este proceso de síntesis en estado sólido a alta temperatura, hace que la industria del cemento sea responsable del 5 al 7% de las emisiones antropogénicas globales de CO₂ a la atmósfera [3]. Por cada tonelada de cemento que se produce, se emiten entre 0,62 y 0,97 toneladas de CO₂ [4]; 50% de estas es generada por la descarbonatación de la caliza en su calcinación y el 50% restante por la quema del combustible, carbón principalmente, el proceso de molienda final y el transporte [5] [6] [7]. En la actualidad, y como una posible vía para contribuir con la disminución de las emisiones de CO₂ a la atmósfera, se hace necesario el desarrollo de tecnologías eficientes, que ahorren energía y mejoren las convencionales, por ello una vía es encontrar métodos alternativos de síntesis [8]. Los métodos de síntesis analizados, adicional al Método Convencional [9], para la fabricación de los silicatos cálcicos son: Sol Gel [10], Pechini [11], Microondas [9] y Autocombustión [8]. Estos métodos podrían generar favorables impactos ambientales en la industria del cemento, dada la disminución en el total de emisiones de CO₂ y en el consumo energético. Se busca evaluar el desarrollo del método convencional y algunos métodos alternativos de síntesis para la fabricación de fases puras de silicatos cálcicos, hidráulicamente activos, que permitan obtener un material cementante comparable con la Alita y la Belita del cemento Pórtland e identificar las posibilidades de aplicación de alguno de los métodos químicos de autocombustión para dicho proceso de síntesis y su posible impacto en la mitigación en las emisiones de CO₂.

2. MÉTODOS DE SÍNTESIS

Como se estableció anteriormente, el cemento Pórtland se produce por un proceso de síntesis en estado sólido a una temperatura de 1450°C, en donde se forman los minerales del clinker a través de diversas reacciones químicas [9] [12]. En este, existen muchos componentes que ayudan a la formación de los silicatos y aluminatos, ya que la fase líquida ocurre a altas temperaturas, promocionando la difusión iónica [11] [13]. Para hacer comparable este análisis, se parte de lo establecido en la literatura de síntesis de fases puras de los silicatos y aluminatos de calcio, tanto para el convencional como para los diferentes métodos alternativos establecidos.

2.1. Método de síntesis en estado sólido o convencional: La preparación convencional requiere altas temperaturas de síntesis y largos periodos, debido a la baja difusión en general de las reacciones en estado sólido. Cuando la velocidad de calentamiento se incrementa, las mezclas de materias primas se descomponen, en un proceso de activación térmica, donde se genera una alta

difusión iónica que facilita las reacciones de estado sólido [11]. El cemento Pórtland contiene cuatro componentes principales: Silicato Tricálcico (C_3S) o Alita, Silicato Dicálcico (C_2S) o Belita, Aluminato Tricálcico (C_3A) o Celita y Ferro Aluminato Tetracálcico (C_4AF) o Ferrita.

C_3S : Esta fase se relaciona en el sistema $CaO-SiO_2$, descrita por Shepherd y Wright en 1906 y otros autores (JH. Welch y W. Gutt). El diagrama muestra las posibilidades de formación del C_3S en rangos de temperatura de 1250 a 2150°C. Típicamente se forma C_2S cuando la temperatura llega a 1250°C y posteriormente C_3S . Cuando la temperatura de síntesis se aumenta a 1300°C, el contenido de CaO se reduce y se incrementa el contenido de C_3S [10]. A temperatura ambiente el C_3S es metaestable y tiene una estructura triclinica. A medida que crece la temperatura, se muestran diferentes polimorfismos, primero estructuras monoclinicas y luego romboédricas [10].

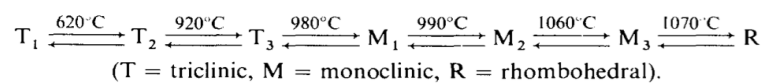


Figura 1. Transición de temperaturas del C_3S [11]. T=Triclinico, M=Monoclinico y R=Romboédrico.

C_2S : Es una fase estable a temperatura ambiente hasta su punto de fusión a 2130°C; pero existen muchas fases polimórficas entre los 500°C y los 1425°C, dentro de los cuales algunos de ellos no son reversibles, tales como $\beta-C_2S$ y el $\gamma-C_2S$.

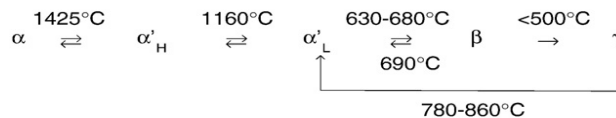


Figura 2. Transición de temperaturas del C_2S [11]. Las fases son reversibles, excepto de β a γ .

El polimorfo más común en el clinker es $\beta-C_2S$, durante la síntesis se puede encontrar cualquiera de las fases α o α' , pero este se transforma en fase β en su enfriamiento. El polimorfo menos deseado es la transformación de β a γ , ya que el γ no es reactivo con el agua; adicionalmente la transformación de β a γ destruye el nódulo del clinker por expansión, debido a la baja densidad de esta fase. Las fases más comunes son $\beta-C_2S$ y $\alpha'-C_2S$, siendo esta última más reactiva y razonablemente fácil de estabilizar [10].

C_3A : Esta fase es producida por síntesis convencional a 1380-1450°C de mezclas de $CaCO_3$ y Al_2O_3 [14]. Esta fase se funde incongruentemente a 1542°C, su polimorfo cúbico puede ser fácilmente sintetizado sin ninguna necesidad de estabilización y la forma ortorrómbica puede ser estabilizada con Na_2O . El polimorfo más frecuente es el cúbico, pero si hay altas cantidades de sodio, es muy posible que parte del C_3A se encuentre en la modificación ortorrómbica [10].

C_4AF : La fase Ferrita se encuentra en el sistema ternario $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$, es muy difícil encontrarla en la clinkerización debido al alto grado de sustitución del Fe^+ , y en algunos casos del Al^{3+} , por iones externos como el Mg^{2+} , Si^{4+} y Ti^{4+} o el Mn^{3+} [10]. Taylor (1997) estableció una aproximación del C_4AF a la composición $Ca_2AlFe_{0.6}Mg_{0.2}Si_{0.15}Ti_{0.05}O_5$ [14].

La síntesis convencional de fases puras, se forma a partir de óxidos de CaO , Al_2O_3 , SiO_2 y Fe_2O_3 . Los materiales se homogenizan y secan a temperaturas entre 80 y 105°C [15]. Luego, la calcinación inicial que busca remover el CO_2 del $CaCO_3$, a una velocidad de 16°C/min hasta

llegar a 1000°C, se hace para evitar la evolución violenta del CO₂ cuando se expone a 1600°C de temperatura [10]. El proceso se repite, calentando el horno a la temperatura específica de síntesis y por el tiempo determinado; luego se enfría a temperatura ambiente y se muele [10]. Para la síntesis convencional, se usa un horno eléctrico de alta velocidad de temperatura, de 41 y 56°C/min. El tiempo de espera a la máxima temperatura es de 10 minutos [11]. A nivel de laboratorio, el protocolo de síntesis para el C₃S es de 2 horas de calentamiento a 1600°C y se deja en este estado por dos horas; para el C₂S y el C₃A es de 1.45 horas en una rampa de calentamiento a 1450°C y se deja en este estado por cuatro horas; y para el C₄AF es de 1.30 horas de calentamiento a 1300°C y se deja en este estado por dos horas [10].

2.2. Métodos de Síntesis Sol-Gel: Ha sido principalmente usado para la síntesis a baja temperatura de vidrios y cerámicos [9]. Algunos investigadores como: Roy y Oyefesobi [16], muestran como sintetizaron fases de Clinker a partir de sílica-sol comercial; Stephan et al. [17], sintetizó silicatos y aluminatos cálcicos a partir de sílica-sol y nitratos de calcio; y Page et al. [18], exploró la aplicación de este método en la síntesis de silicatos cálcicos blancos. Este método es usado a partir de fuentes coloidales, sílica-sol y/o TEOS (tetraetilortosilicato), como fuentes de sílice y nitratos metálicos de calcio. Luego de la preparación, que incluye la mezcla del TEOS con etanol, la disolución del nitrato, la adición de ácido acético y el agua, se mezclan y agitan por 4 horas a 70°C y se calientan desde 20 hasta 1000°C a una velocidad constante de 10°C/min en una atmósfera de aire [9]. El material se somete a un proceso de catálisis a alta temperatura, que se usa para acelerar la formación del hidrogel. Posteriormente se calienta lentamente hasta evaporar el agua y el NO_x, y se sintetiza nuevamente hasta formar la fase cristalina [15]. Para el caso de la síntesis del β-Ca₂SiO₄ por Sol-gel, se produce por un largo proceso de síntesis de la caliza y el cuarzo, a temperaturas superiores a 1400°C.

2.3. Método Pechini: Esta técnica es una de las rutas químicas más utilizados para la preparación de óxidos mixtos, debido a los tratamientos de baja temperatura para la formación de soluciones sólidas y homogéneas a nivel molecular [19]. Este método permite la mezcla de los reactivos a nivel molecular y la formación de redes macromoleculares (resinas polimerizadas) que retienen grandes cantidades de disolventes. Las resinas que se forman tienen una alta porosidad, alta energía de superficie y alta energía libre [13]. Su proceso, se realiza a partir de fases puras de CaO(NO₃).4H₂O, Al(NO₃).9H₂O, Fe(NO₃).9H₂O y SiO₂, los cuales se disuelven en ácido cítrico y agua desionizada, se adicionan nitratos metálicos en las cantidades establecidas, se agita y se calienta a 60°C con el fin de facilitar la evaporación del exceso de agua y acelerar la reacción de poliesterificación. Luego se adiciona etilen glicol a 80°C hasta obtener un gel viscoso, el cual se seca a 200°C para obtener un polímero seco y voluminoso, xerogel, que se muele y se sinteriza durante 3 h hasta obtener las fases puras [15].

2.4. Método Microondas: Para preparar C₃S, se usa también el método de síntesis por microondas desde la precipitación de CaCO₃, del Ludox como fuente de SiO₂ y del Al(OH)₃ ó Fe₂O₃ como fundente. La generación de la onda de calor en el microondas se genera simultáneamente en toda la muestra, por tanto es menos dependiente de la transferencia de calor que en el método convencional y la muestra es sintetizada más uniformemente. La eficiencia de calentamiento del microondas puede ser mirada a partir de la constante dieléctrica (ε_r) y la pérdida tangencial (tanδ) de la muestra. El poder de absorción se puede identificar a partir de las ecuaciones:

$$P = 2 \pi f \epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta [E]^2 \quad (1)$$

$$P \propto \epsilon_r \tan \delta \quad (2)$$

Componentes con una constante dieléctrica (ϵ_r) y/o $\tan \delta$ grande, absorben más energía microondas. Cuando la temperatura se incrementa ϵ_r y $\tan \delta$ también aumentan, como resultado de un fenómeno conocido como “thermal runaway”. La síntesis por microondas tiene un campo de mayor frecuencia eléctrica donde cada ión interactúa, aumentando la difusión iónica y mejorando la reacción en estado sólido [11]. La síntesis por microondas es una mejora importante en la formación del C_3S comparado con el método convencional, incluso a la misma velocidad de calentamiento, dado que con adiciones de Al_2O_3 se forma por debajo de $1350^\circ C$ [11].

2.5. Método de Síntesis de Autopropagación de Combustión o Autocombustión: Las técnicas conocidas como síntesis de combustión (CS) o síntesis de autocombustión a alta temperatura (SHS), son un método eficaz de ahorro energético para la síntesis de una gran variedad de materiales y es un método alternativo que mejora las tecnologías convencionales en el horno [20]. El SHS es un proceso químico de óxido reducción, en el cual se genera una onda de alta temperatura, autosostenida y rápida; a partir del uso de precursores y combustibles orgánicos. Se caracteriza por el hecho de que una vez la reacción exotérmica inicial enciende, por medio de una fuente térmica externa, se genera un onda de reacción (típicamente de 0,1 a 10 cm/s) de alta temperatura (entre 1000 y $3000^\circ C$) que se propaga a través de la mezcla de manera autosostenida y conduce a la formación del material sólido, sin la participación de ninguna energía adicional. Los reactivos son usualmente polvos finos, mezclados y comprimidos, para incrementar el contacto de las partículas [20]. La reacción se produce en un contenedor refractario que es encendido en una atmósfera de vacío.

Este tipo de reacciones, son una vía para producir materiales por medio de un proceso simple, con relativa baja energía, alta pureza y de fases metaestables, que hacen simultáneamente procesos de síntesis y de densificación. La alta pureza se produce por las temperaturas asociadas a la combustión, a la volatilización de las impurezas y a la ola de propagación. Las fases metaestables, son generadas por el alto gradiente térmico y la rápida velocidad de enfriamiento. El proceso se inicia a partir de polvos de nitratos hidratados de calcio $CaO(NO_3) \cdot 4H_2O$, aluminio $Al(NO_3) \cdot 9H_2O$ y hierro, y fuentes de SiO_2 , como sílica sol o sílice coloidal. Los materiales son pesados y disueltos en agua destilada, a temperatura ambiente. Se les adiciona las cantidades estequiométricas del combustible, glicina, ácido cítrico o urea, entre otros, y se agitada durante 1 hr; para luego ser secadas a temperaturas cercanas a $150^\circ C$. Posteriormente, las muestras son calentadas a la temperatura de ignición, donde se genera la reacción de combustión, que forma un polvo espumoso y voluminoso. El combustible se calcula siguiendo una relación entre este y la cantidad de nitratos [15], para no generar la emisión de gases contaminantes, como NO_x o CO_2 .

3. CONCLUSIONES

Algunas conclusiones de los métodos establecidos en este análisis y reportados, son:

1. Las rutas Sol-Gel son aplicadas exitosamente para preparar C_2S y permitieron obtener cristales esféricos de 1 a 3 μm . Se requirieron 3 horas de síntesis a $1000^\circ C$. El β - C_2S obtenido no necesitó estabilizadores químicos por el tamaño de partícula [9].

2. La síntesis por microondas de C₃S que contiene Al₂O₃, como aditivo, fue formado a temperaturas por debajo de 1300°C frente a los 1450°C del método convencional [11].
3. Para la síntesis de aluminatos cálcicos y silico aluminatos cálcicos utilizando el método Pechini, se obtienen algunas fases metaestables a bajas temperaturas y una buena homogenización, con tamaños de partículas del orden de 50 nm [15].
4. El método de aucombustión muestra como la reducción del CO₂ por el uso de un combustible diferente al carbón y por el tamaño de partícula resultante, una vez realizado el proceso de síntesis, indica que es posible reducir el total de las emisiones generadas por el proceso de síntesis convencional, en un porcentaje que podría oscilar entre el 40 y el 50%.

4. REFERENCIAS

1. Damineli, B., Kemeid, L., Aguiar F.P. y Vanderley John. Measuring the eco-efficiency of cement use. *Cement and Concrete Research*, 2010.
2. Gartner, E. Industrial Interesting Approaches to low CO₂ Cements. *Cement and Concrete Research*. Vol. 34, pag. 1489–1498. 2004.
3. Van den Heede, P. y De Belie, N. “Environmental impact and life cycle assessment of traditional and ‘green’ concretes: Literature review and theoretical calculations”. *Cement & Concrete Composites*. Vol. 34, pag. 431–442. 2012.
4. Damtoft, J., Lukasik, J., Herfort, D., Sorrentino, D. y Gartner E. “Sustainable development and climate change initiatives”. *Cement and Concrete Research*. Vol. 38, pag. 115–127. 2008.
5. Roskovic, R. y Bjegovic, D. “Role of mineral additions in reducing CO₂ emission”. *Cement and Concrete Research*. Vol. 35, pag. 974–978. 2005.
6. Sorrentino, F. “Chemistry and engineering of the production process: State of the art”. *Cement and Concrete Research*. Vol. 41, pag. 616–623. 2011.
7. Habert, G., Billard, Rossi, Chen y Roussel. “Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives”. *Cement and Concrete Research*. 40, pag. 820–826. 2010.
8. Mossino, P. “Review □ Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis”. *Ceramics International*. Vol. 30, pag. 311–332. 2004.
9. Li, H., Agrawal, Cheng, J. y Silsbee. “Formation and hidration of C₃S prepard by microwave and conventional sintering”. *Cement and Concrete Research*. Vol. 29, pag. 1611–1617. 1999.
10. Chrysafi, R., Perrak, Th. y Kakali G. “Sol–gel preparation of 2CaO·SiO₂”. *Journal of the European Ceramic Society*. Vol. 27, pag. 1707–1710. 2007.
11. Wesselsky, A. y Jensen, O.M. “Synthesis of pure Portland cement phases”. *Cement and Concrete Research*. Vol. 39, pag. 973–980. 2009.

12. Trubaev, P.A. y Besedin, P.V. "Criteria for the Thermodynamic Efficiency of Cement Clinker Production from Natural Raw Material". *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. Vol. 39, No. 6, pag. 628–634. 2005.
13. Gaki A., Chrysafi y Kakali "Chemical synthesis of hydraulic calcium aluminate compounds using the Pechini technique". *Journal of the Eur. Cer. Soc.* Vol. 27, pag.1781–1784. 2007.
14. Taylor H.F.W. "Cement Chemistry". 2nd ed. Thomas Telford. 1997.
15. Raab, B. y Pöllmann, H. "Synthesis of pure cement phases by different synthesis methods". *International Conference on Calcium Aluminate Cements*. France. 2008.
16. Roy, D.M. y Oyefesobi, S.O. "Preparation of very reactive Ca_2SiO_4 powder". *Journal American Ceramic Society*. Vol. 60, pag.178–180. 1977.
17. Stephan, D. y Wilhelm, P. "Synthesis of pure cementitious phases by sol–gel process as precursor". *Z. Anorg. Allg. Chem.* Vol. 630, pag. 1477– 1483. 2004.
18. Page, C.H., Thombare, C.H., Kamat, R.D. y Chatterjee, A.K. "Development of sol–gel technology for cement manufacture". *Ceram. Trans.* Vol. 16, pag. 643–660. 1991.
19. Voicu, G., Ghitu, C.D. y Andronescu, E. "Modified Pechini synthesis of tricalcium aluminate powder". *Materials Characterization*. Vol. 73, pag. 89–95. 2012.
20. Mukasyan, A.S., Epstein, P. y Dinka, P. "Solution combustion synthesis of nanomaterials". *Proceedings of the Combustion Institute*. Vol. 31, pag. 1789–1795. 2007.