

INFORME TECNICO

OBTENCION DE GEOPOLIMEROS A PARTIR DE CENIZAS VOLANTES APLICADOS A LA INDUSTRIA DEL CEMENTO Y CONCRETO

RESULTADOS

CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

Ceniza Volante

La ceniza volante utilizada en el proyecto es el subproducto de una termoeléctrica con un lote de 1000 kg para los ensayos que se realizarán durante la ejecución del proyecto. La ceniza se caracterizó por difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, granulometría, microscopía electrónica de barrido y EDX

Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se realizó en dos equipos diferentes. En la Figura 1 se muestra los resultados obtenidos en un difractómetro Bruker D8 Advance serie I, detector VANTEC-1 PSD, tubo de rayos X de Cobalto, ($\text{CoK}_{\alpha 1}=1.799$) y filtro de hierro. La identificación de los minerales se hizo con el software EVA del paquete DiffracPlus y las bases de datos PDF-2000 y COD-2014. La cuantificación se realizó con el software TOPAS con el método Rietveld y la base de datos de estructuras de Bruker. La cuantificación de los amorfos se realizó en el EVA (RIR) y reporta el resultado en base volumétrica. Se obtuvo un grado de cristalinidad en volumen de 36.9% y la composición de la porción cristalina es 49.5% de cuarzo, 45.6 % de mullita y 4.5 %de Maghemita.

En la Figura 2 se muestra el resultado obtenido en un Difractometro de rayos X Panalytical modelo Empyrean con detector Pixcel 2x2 usando tubo de Cobalto. ($\text{CoK}_{\alpha 1}=1.799$) y los resultados fueron analizados en el software Hi-Score Pluss, siguiendo una metodología semicuantitativa por el método Rietveld con la base de datos ICSD. La cuantificación del amorfo se hace usando como estándar interno rutilo.

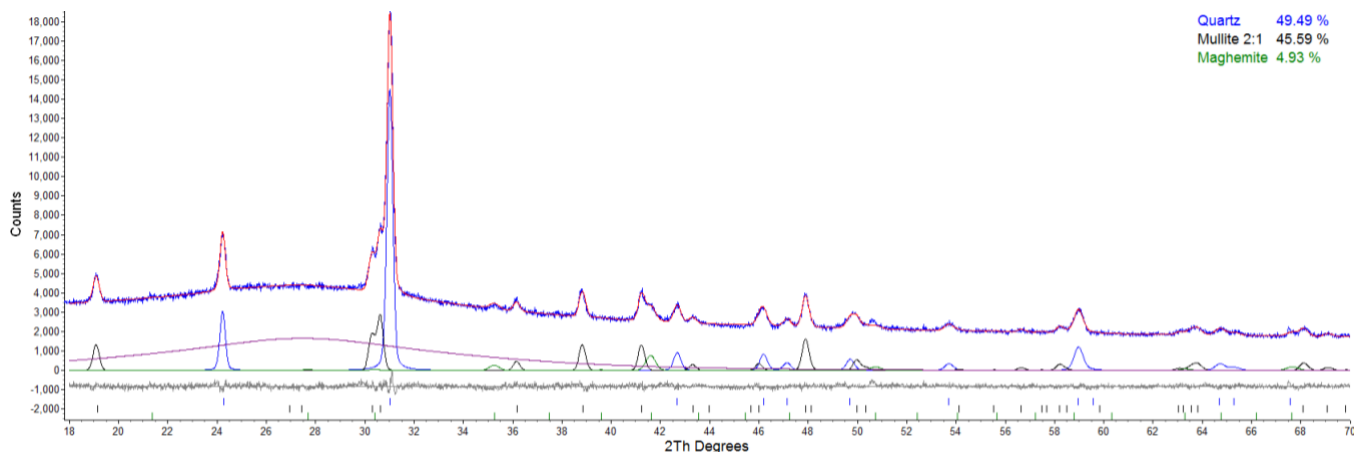


Figura 1. Resultado de la difracción de rayos X de la ceniza volante en un Bruker D8

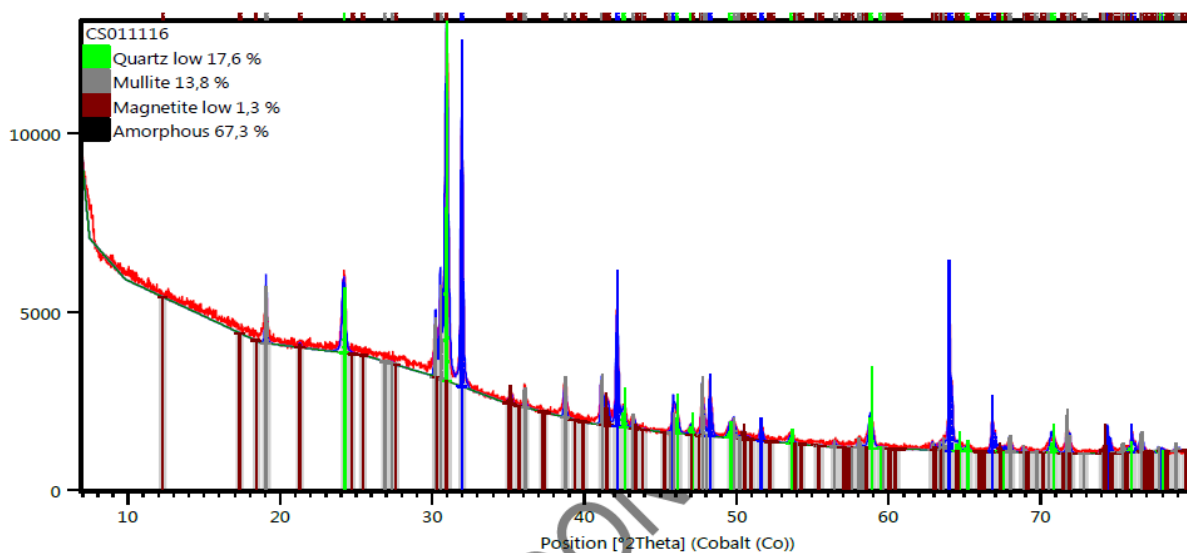


Figura 2. Resultado de la difracción de rayos X de la ceniza volante en un Panalytical Empyrean

Los resultados mostraron un contenido de amorfo de 67.3% en peso, 17.6% de cuarzo, 13.8% de mullita y 1.3% de magnetita.

Fluorescencia de rayos X.

El análisis fue realizado en un equipo Panalytical modelo Axios de 4 kw usando el método cuantitativo WDFRX-WROXY-LOI. En la Tabla 1 se muestran los resultados.

Tabla 1. Composición química de la ceniza volante por fluorescencia de rayos X

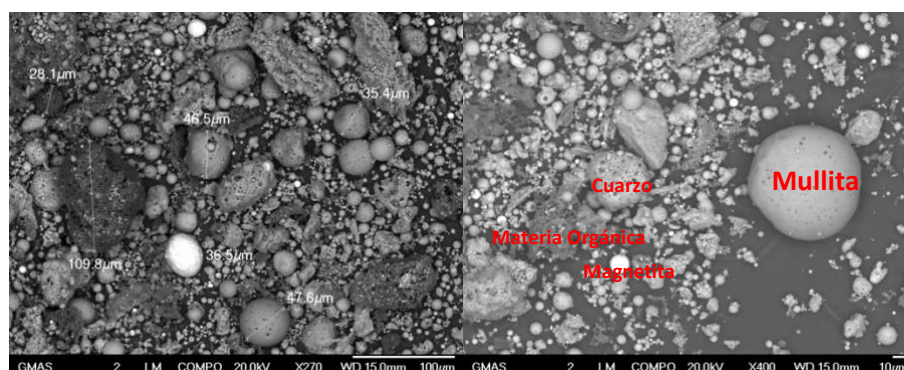
COMPUESTO	COMPOSICIÓN
SiO ₂	64.40
Al ₂ O ₃	24.40
TiO ₂	1.18

Fe ₂ O ₃	5.41
Mn ₃ O ₄	ND
MgO	0.45
CaO	1.23
Na ₂ O	0.43
K ₂ O	1.48
P ₂ O ₅	0.66
SO ₃	ND
V ₂ O ₅	0.06
Cr ₂ O ₃	ND
SrO	0.11
ZrO ₂	0.03
BaO	0.10
NiO	ND
CuO	ND
ZnO	ND

Microscopía Electrónica de barrido

El análisis se realizó en un SEM marca JEOL JSM 6700F, con un voltaje de aceleración de 20KV en alto vacío a una distancia de trabajo de 15mm aproximadamente. Las muestras fueron montadas sobre una cinta de grafito y posteriormente recubiertas con grafito para crear una película conductora sobre ellas. Las micrografías fueron tomadas con un detector de electrones retrodispersados (COMPO) y los espectros de energía dispersiva de rayos x (EDX) para el análisis elemental se obtuvieron con una microsonda marca PJT con detector de Si-Li y enfriamiento con LN₂. El tiempo de detección de rayos x para cada espectro fue de 60 segundos.

En la Figura 3 se observaron partículas correspondientes a Mullita, Cuarzo, Magnetita o Hematita y materia orgánica (alto contenido de carbono). Aunque la mullita se encuentra principalmente en forma de esferas de diferentes tamaños que varían entre 0,6-60µm, también se observaron mullitas con formas irregulares y aspecto poroso (tamaños entre 10-110µm). En las micrografías se observan partículas esféricas con alto contenido de hierro (partículas más claras) que varían entre 1-40µm.



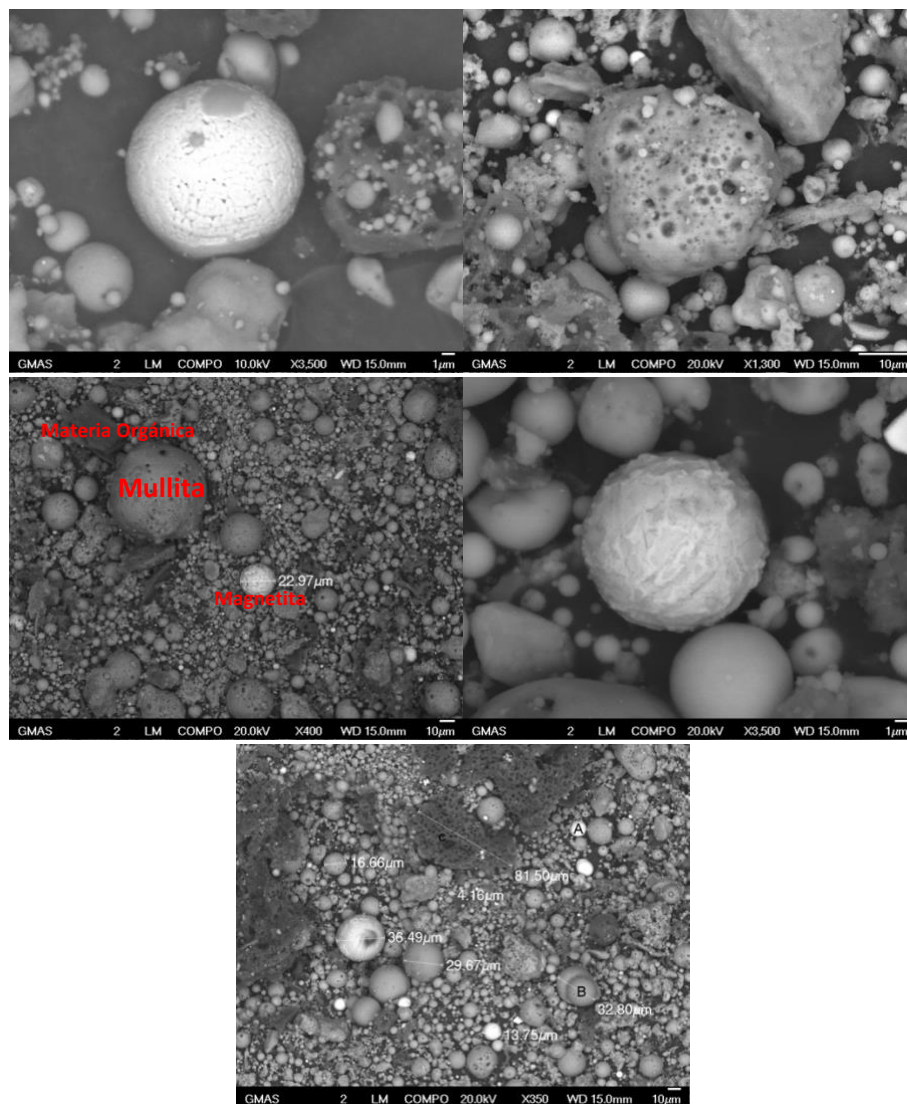


Figura 3. Micrografías de la ceniza volante

En la Tabla 2 se presentan los resultados de la composición de las partículas de mullita obtenidos por EDX (se encuentran señaladas en las micrografías), en la Tabla 3 la composición de la materia orgánica, en la Tabla 4 la composición de la magnetita y en la Tabla 5 la composición del cuarzo.

Tabla 2. Composición de la Mullita

COMPUESTO	COMPOSICIÓN 1	COMPOSICIÓN 2
SiO ₂	42.14	30.52
Al ₂ O ₃	15.03	19.12
K ₂ O	0.98	0.99
Fe ₂ O ₃	0.31	1.81
CO ₂	41.54	47.56

Tabla 3. Composición de la materia Orgánica

COMPUESTO	COMPOSICIÓN 1	COMPOSICIÓN 2
SiO ₂	0.39	0.64
Al ₂ O ₃	0.31	0.51
K ₂ O	0.01	ND
Fe ₂ O ₃	0.02	ND
SO ₃	0.11	0.42
CO ₂	99.17	98.43

Tabla 4. Composición de la Magnetita

COMPUESTO	COMPOSICIÓN 1	COMPOSICIÓN 2
SiO ₂	4.08	1.47
Al ₂ O ₃	ND	1.74
Fe ₂ O ₃	95.92	96.79

Tabla 5. Composición del cuarzo

COMPUESTO	COMPOSICIÓN 1
SiO ₂	56.83
CO ₂	43.17
Fe ₂ O ₃	95.92

Granulometría

Se calcularon los porcentajes de ceniza retenidos en malla 200 (74 µm) y malla 325 (44 µm). En la Tabla 6 se presentan los resultados.

Tabla 6. Granulometría ceniza volante

Malla	% RETENIDO
200	10.7
325	24.4

Residuo textil.

El residuo proviene de la industria textil y contiene aproximadamente el 5% de NaOH. A partir de este residuo obtienen otro más concentrado, al 20%. Alienergy S.A.S ha proveído 1000 L de cada uno para el desarrollo del proyecto. Ambas muestras fueron caracterizadas por

fluorescencia de rayos X y se cuantificó el hidróxido de sodio por titulación con ácido clorhídrico.

Fluorescencia de rayos X

El análisis fue realizado en un equipo Panalytical modelo Axios de 4 kw. Usando el método semicuantitativo de medición directa WDFRX-OMNIAN HELIO. En la Tabla 7 se muestran los resultados.

Tabla 7. Composición química de los residuos de la industria textil

COMPUESTO	Residuo al 5%	Residuo al 20%
Na	0.3	1.9
Al	<0.1	<0.1
Si	<0.1	<0.1
S	<0.1	<0.1
Cl	<0.1	0.1
Fe	<0.1	<0.1
Ca	<0.1	<0.1
H ₂ O	99.6	98.0

Titulación.

En la Tabla 8 se muestran los resultados de la titulación de los residuos con un solución estándar de HCl 0.1 M.

Tabla 8. Resultados de la titulación de los residuos.

Muestra	% NaOH
Residuo al 5%	3.45
Residuo al 20%	17.90

PRETRATAMIENTO DE LA CENIZA

Se planteó un plan experimental para la calcinación de 1 g de ceniza con diferentes cantidades de una solución 10 M de NaOH. La calcinación se hizo a 300°C durante 3 h. se usaron 2, 5 y 10 mL de la solución. Los resultados se analizaron por difracción de rayos X y se muestran en la Figura 4.

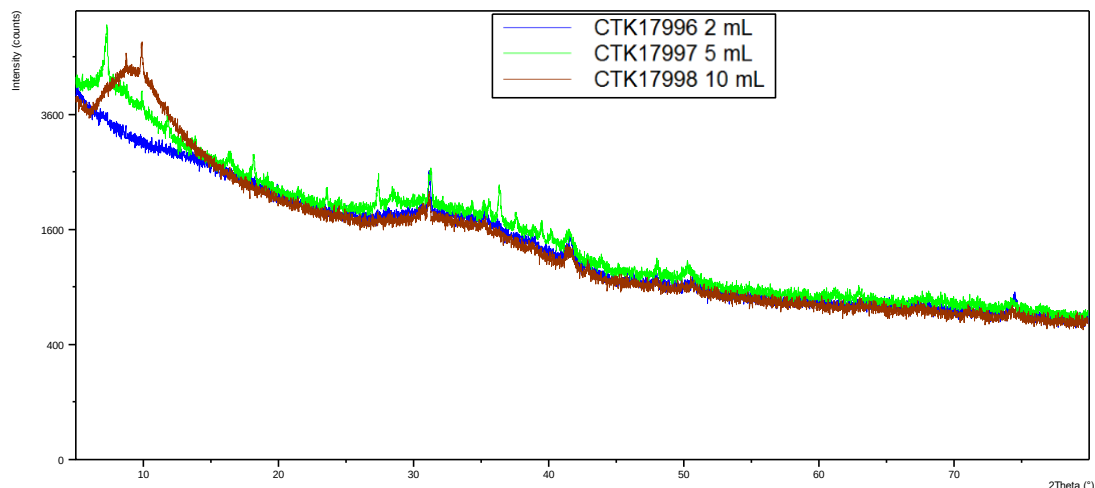


Figura 4. Cenizas pretratadas a 300 °C durante 3 horas

Con este pretratamiento se consiguió obtener el 100% de amorfos en las tres muestras, pero por la composición de la muestra posteriormente se formó zeolita A.

Con base en estos resultados se planteó una nueva serie de experimentos para analizar si con menos cantidad de NaOH, menos temperatura y menos tiempo se puede obtener la misma cantidad de amorfos. A continuación se muestra la planeación de ensayos, Tabla 9 y Tabla 10, y los resultados analizados por DRX, de la Figura 5 a la Figura 10.

Tabla 9. Mezclas ceniza + sln NaOH variando cantidad de NaOH residuo textil 5%

Ceniza (g)	Relación solución/ceniza	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Resultados
10	1.5	200	3	Figura 5
10	1	200	3	Figura 6
10	0.5	200	3	Figura 7

Tabla 10. Mezclas ceniza + sln NaOH residuo textil 5% variando temperatura

Ceniza (g)	Relación solución/ceniza	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Resultados
10	1.5	150	3	Figura 8
10	1.5	100	3	Figura 9
10	1.5	80	3	Figura 10

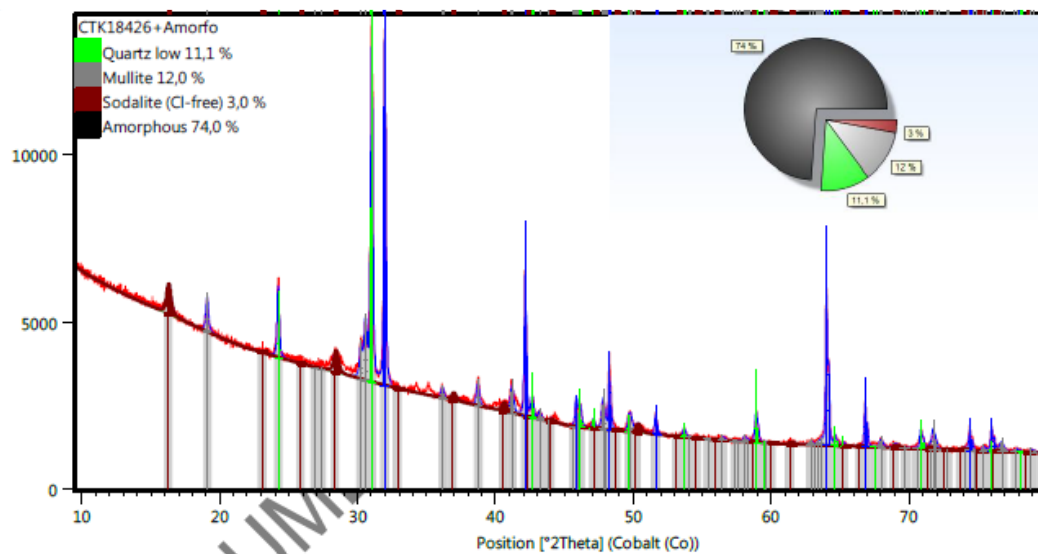


Figura 5. Relación solución/ceniza 1.5, 200°C y 3horas de calcinación

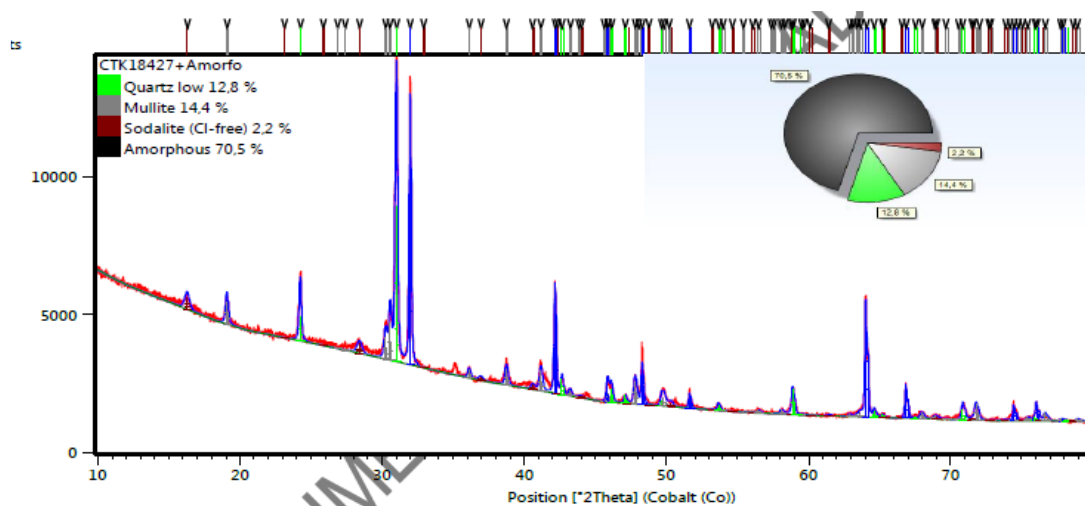


Figura 6. Relación solución/ceniza 1.0, 200°C y 3horas de calcinación

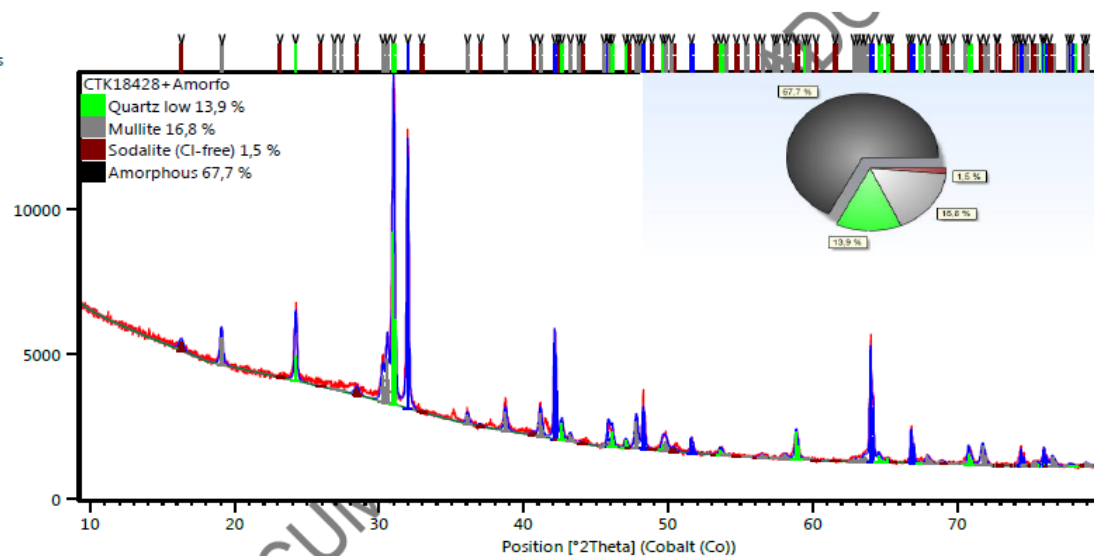


Figura 7. Relación solución/ceniza 0.5, 200°C y 3horas de calcinación

Con esta serie de ensayos se logró un aumento del 10% en el contenido de amorfos con una relación solución/ceniza de 1.5 a 200°C y 3 horas de calcinación. Se procede a analizar el efecto de la temperatura con esta relación solución/ceniza fijas.

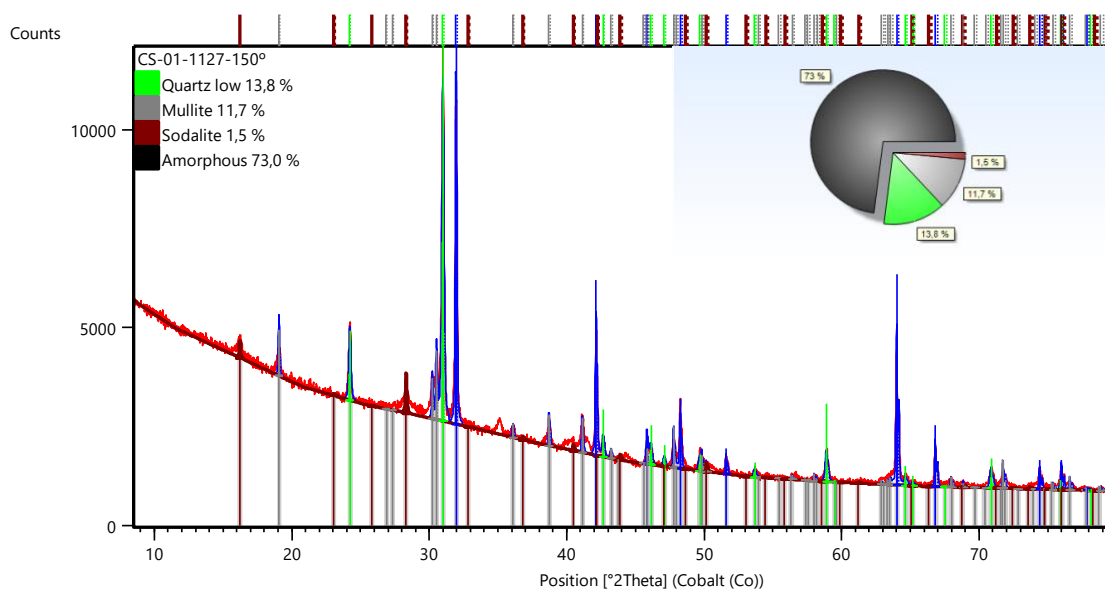


Figura 8. Relación solución/ceniza 1.5, 150°C y 3horas de calcinación

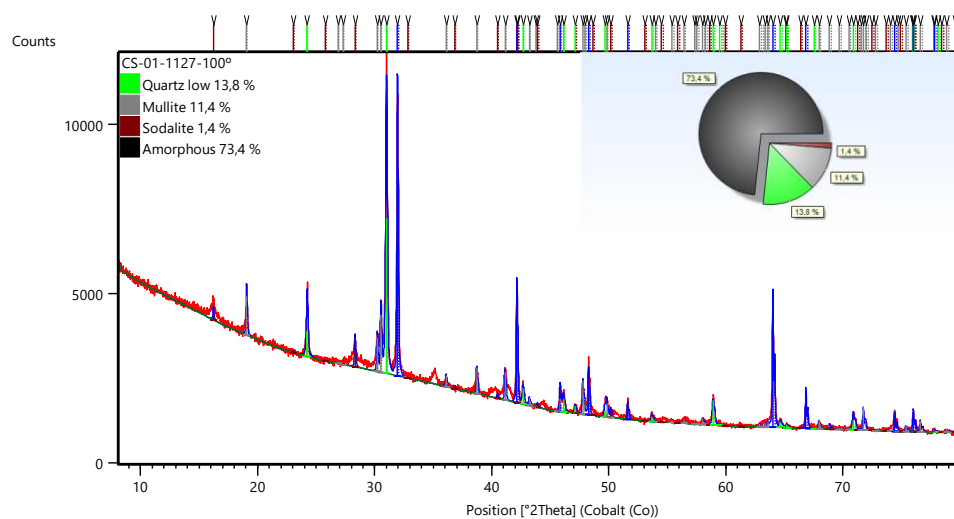


Figura 9. Relación solución/ceniza 1.5, 100°C y 3horas de calcinación

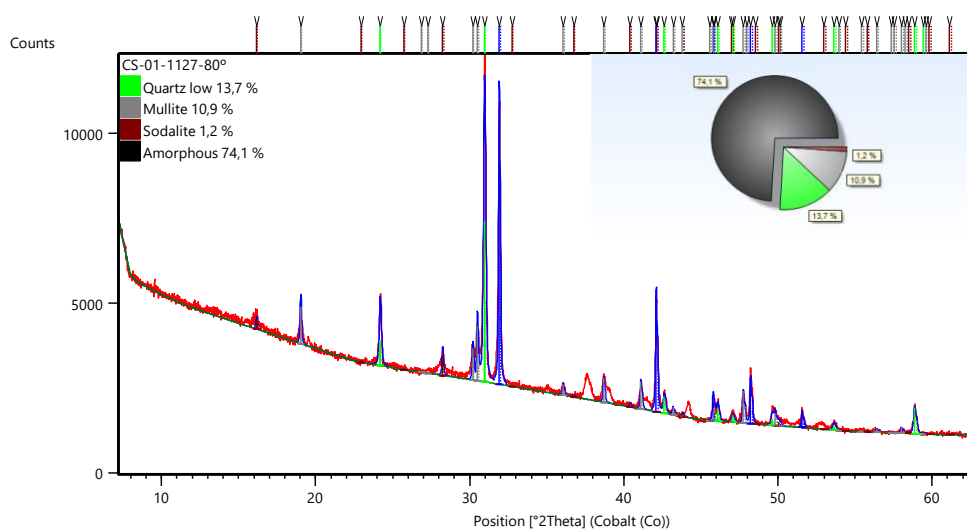


Figura 10. Relación solución/ceniza 1.5, 80 °C y 3 horas de calcinación

Con los tres ensayos se consiguió un aumento del 10% en el contenido de amorfos.

DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LA SOLUCIÓN ACTIVANTE

Con el fin de determinar la composición adecuada de la solución activante para convertir la ceniza volante en un geopolímero se plantearon ensayos en los cuales se mezclaron ceniza volante, silicato de sodio al 20%, Hidróxido de sodio comercial, hidróxido de sodio proveniente del residuo textil y metasilicato de sodio comercial, como se muestra en la Tabla 11 se resumen los ensayos con una breve descripción de los resultados de la consistencia de la mezcla y del fraguado a 24 horas. Con estos resultados se concluyó que el silicato de sodio debe ser más del 15% en peso de la ceniza volante, y el hidróxido de sodio debe ser al menos la 4 parte del silicato de sodio.

Tabla 11. Ensayos para determinar composición óptima de la solución activante

Ensayos	Ceniza (g)	Silicato al 20% (g)	NaOH 5% (g)	Agua (g)	Escoria (g)	Metasilicato (g)	Relación A/C	Consistencia	Fraguado 24h
1	100	50.5	20.1	70.6			0.71	muy líquida	Endureció
2	100	30.1	30.5	60.6			0.61	Fluida	Endureció ++
3	100	20.2	30.0	50.2			0.50	Fluida	Endureció ++
4	100	20.1	30.0	50.2	2		0.50	Fluida	el más endurecido ++++
5	100	20.6	30.1	50.7		2.05	0.51	Fluida	endureció ++
6	100		45.6	51.0		15.08	0.51	Fluida	endureció ++
7	100		45.2	51.0		20.07	0.51	Fluida	endureció +
8	100		45.3	51.0		25.28	0.51	Fluida	endureció +
9	85		45.6	51.0	15	25.31	0.51	muy fluida	endureció
10	85		36.4	41.0	15	20.04	0.41	Fluida	endureció
11	85		29.2	32.0	15	16.03	0.32	Fluida	endureció

ENSAYOS EN MORTEROS CON GEPOLIMEROS A PARTIR DE CENIZAS VOLANTES

Tabla 12. Ensayos para determinar composición óptima de la solución activante

ENSAYO	CENIZA (g)	NaOH	METASILICATO	NaOH (g)	ADITIVO	RELACION
1	1000	400	100	0	0	0.734
2	1000	400	200	0	0	0.720
3	1000	400	300	0	0	0.660
4	1000	400	100	10	0	0.600
5	1000	400	100	20	0	0.620
6	1000	400	100	30	0	0.600
7	1000	400	200	10	0	0.590
8	1000	400	200	20	0	0.585
9	1000	400	200	30	0	0.590
10	1000	400	300	10	0	0.500
11	1000	400	300	20	0	0.530
12	1000	400	300	30	0	0.525
13	1000	400	100	10	12	0.500
14	1000	400	100	20	12	0.496
15	1000	400	100	30	12	0.477
16	1000	400	200	10	12	0.478
17	1000	400	200	20	12	0.455
18	1000	400	200	30	12	0.456
19	1000	400	300	10	12	0.433
20	1000	400	300	20	12	0.432
21	1000	400	300	30	12	0.433

En la Tabla 12 se resumen los ensayos realizados en morteros con ceniza volante mezclada con la solución activante y arena. Estos ensayos se realizaron según la metodología descrita en la norma NTC 220 para la elaboración de morteros de cemento hidráulico. El aditivo usado fue el ADVA 525 de Grace

Para alcanzar la resistencia del patrón con 100% cemento es necesario que la solución activante corresponda al 30% del material cementante y la relación NaOH:SiO₂ sea 1:3. Los resultados de resistencia a la compresión se muestran en las Figura 11 y Figura 12

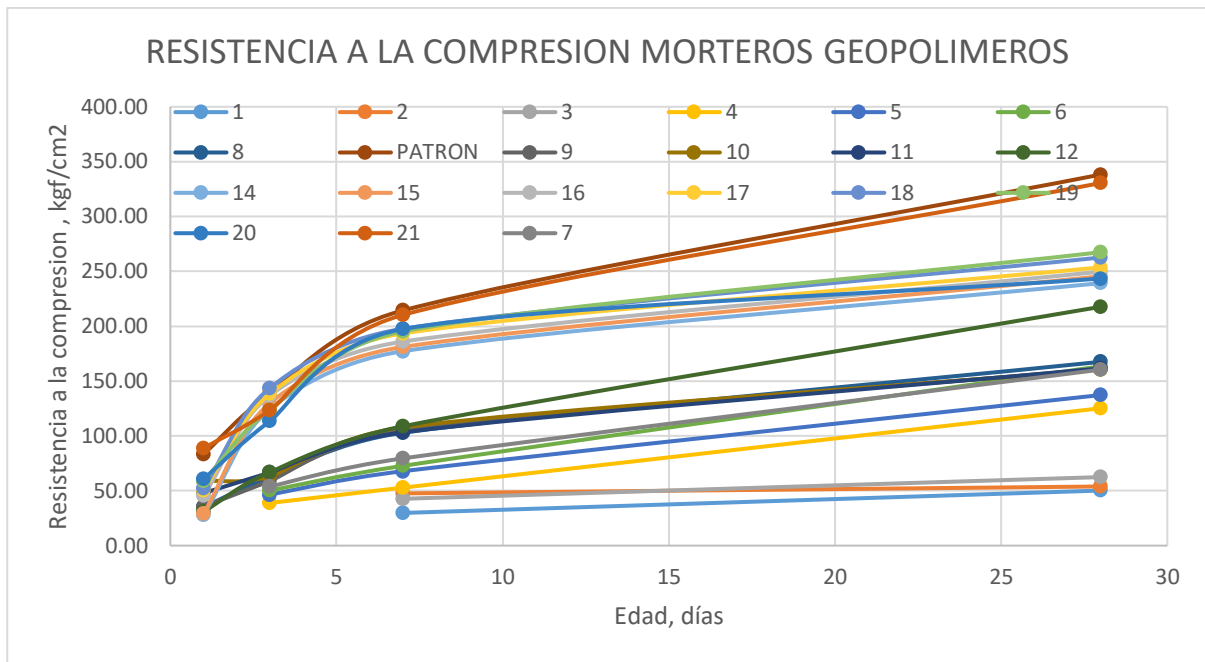


Figura 11. Resultados de resistencia a la compresión de los ensayos realizados con Geopolimeros en morteros

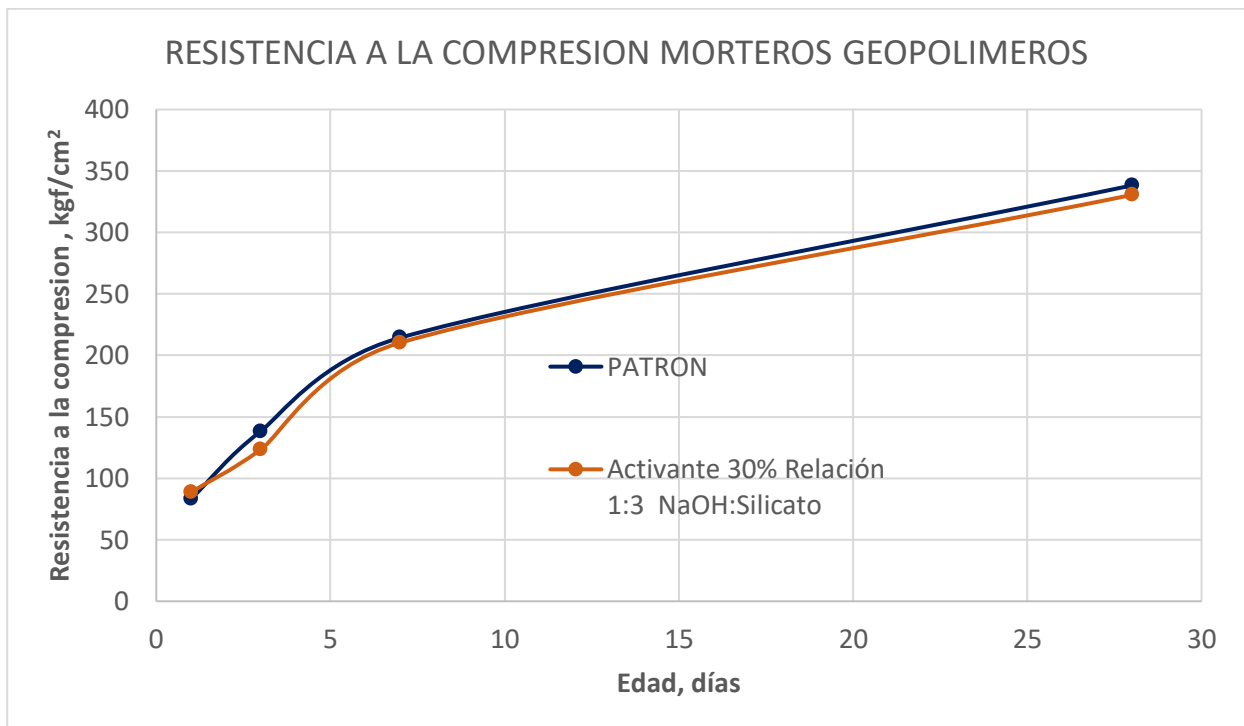


Figura 12. Mejor resultado de resistencia a la compresión de los ensayos realizados con morteros geopoliméricos

Para alcanzar la resistencia del patrón es muy importante tener una relación agua/cementante baja, esto depende en gran medida del aditivo utilizado.

ENSAYOS EN CONCRETOS GEOPOLIMÉRICOS A PARTIR DE CENIZAS VOLANTES

En la Tabla 13 se muestra el diseño por m³ usado para los ensayos en concretos geopoliméricos, y en la Tabla 14 se resumen los ensayos realizados.

Tabla 13. Diseño por m³ para los ensayos con concretos geopoliméricos

CENIZA (Kg)	ARENA GRUESA (Kg)	ARENA FINA (Kg)	GRAVA 57 (Kg)	GRAVA 7 (Kg)
290	295	689	775	137

Tabla 14. Descripción de los ensayos de concretos geopoliméricos

ENSAYO	NaOH residuo/M ₃	METASILICATO	NaOH	ADITIVO ADVA 525	RELACION AGUA CENIZA
1	135	5	0	0	0.864
2	135	10	0	0	0.790
3	135	20	0	0	0.783
4	135	30	0	0	0.795
5	135	50	0	0	0.765
6	135	80	0	0	0.751
7	135	100	0	0	0.743
8	135	150	0	0	0.738
9	135	200	0	0	0.741
10	135	5	10	2.16	0.617
11	135	10	10	2.16	0.602
12	135	20	10	2.16	0.578
13	135	30	10	2.16	0.575
14	135	50	10	2.16	0.565
15	135	80	10	2.16	0.546
16	135	100	10	2.16	0.519
17	135	150	10	2.16	0.599
18	135	200	10	2.16	0.594
19	135	300	10	2.16	0.591
20	135	300	10	2.16	0.591
21	135	300	10	2.16	0.569
22	135	5	20	2.16	0.564
23	135	10	20	2.16	0.544
24	135	20	20	2.16	0.542
25	135	30	20	2.16	0.544
26	135	50	20	2.16	0.537
27	135	80	20	2.16	0.540

ENSAYO	NaOH residuo/M ₃	METASILICATO	NaOH	ADITIVO ADVA 525	RELACION AGUA CENIZA
28	135	100	20	2.16	0.432
29	135	150	20	2.16	0.427
30	135	200	20	2.16	0.420
31	135	300	20	2.16	0.422
32	135	300	20	2.16	0.417
33	135	300	20	2.16	0.420

En la Figura 13 se muestran los mejores resultados de resistencia a la compresión. Se observa que a edades tempranas la resistencia a la compresión es menor que el patrón 100% cemento, pero 28 días la resistencia se iguala con relación NaOH:SiO₂ de 1:1 a 1:3 y usando el 30% de la solución activante

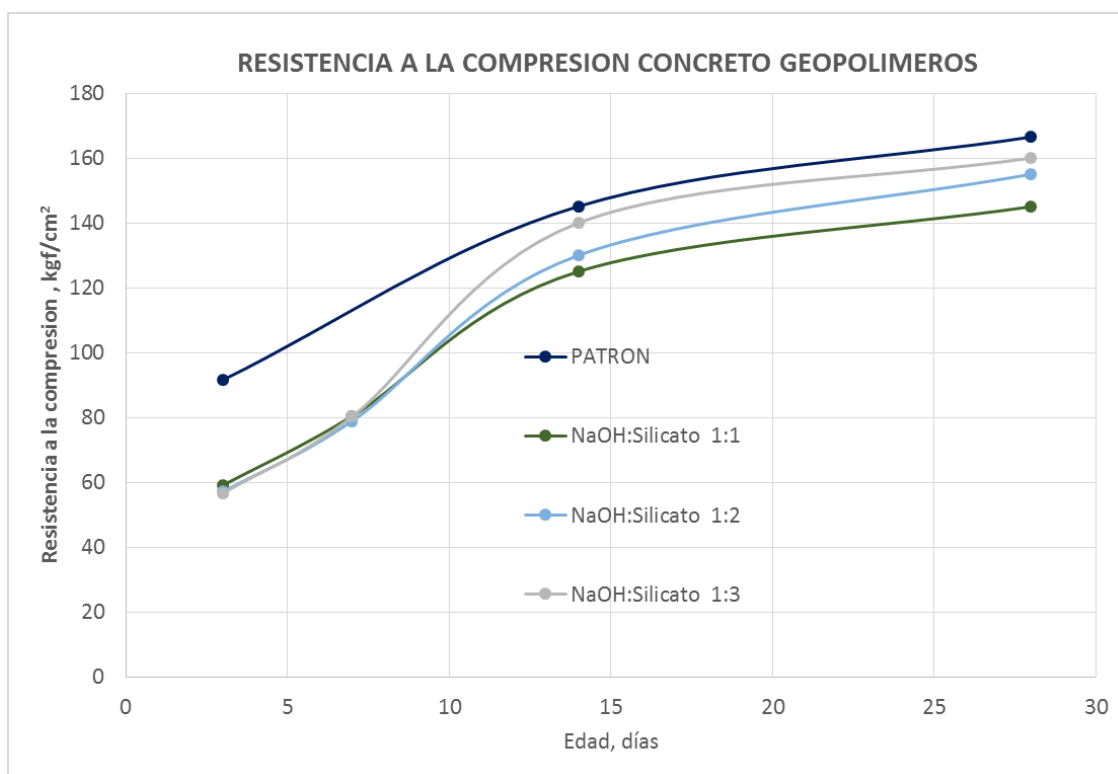


Figura 13. Mejores resultados obtenidos con los concretos geopoliméricos

Para obtener mejores resultados con la resistencia a la compresión a edades tempranas es importante continuar trabajando con un aditivo que permita obtener menores relaciones Agua/cementante. Además se requiere el desarrollo de un aditivo que permita mejorar la manejabilidad del concreto bajo diferentes circunstancias.