

ANÁLISIS DE NUEVOS CONGLOMERANTES PARA SU UTILIZACIÓN EN INFRAESTRUCTURAS CIVILES¹

Cristina Argiz², Esperanza Menéndez³, Amparo Moragues⁴ y Miguel Ángel Sanjuán⁵

Resumen: El desarrollo de nuevos conglomerantes que puedan emplearse en el futuro en infraestructuras civiles de forma alternativa al cemento Portland podría ser una opción que permitiría reciclar residuos, entre otros posibles beneficios. Estos nuevos materiales difícilmente podrán competir con el cemento Portland ya que sus aplicaciones son limitadas y su coste, en general, es más elevado. En particular se hace una presentación crítica de diferentes nuevos conglomerantes que se han ido desarrollando a nivel industrial en los últimos años. En la introducción se hace una presentación general del cemento Portland. Los nuevos conglomerantes considerados en este trabajo se han dividido en cuatro bloques principales: 1) conglomerantes basados en el MgO (Conglomerantes de TecEco, de Calera y de Novacem), 2) conglomerantes de sulfoaluminato de calcio, 3) conglomerantes obtenidos por nuevos procesos industriales (Conglomerantes de Calix, Celitement, C-Fix, proceso CemStar), 4) conglomerantes fabricados con cenizas (Conglomerantes de cenizas de residuos sólidos urbanos, de cenizas volantes de centrales termoeléctricas del carbón (RockTron), de cenizas volantes calcáreas (Cenin), conglomerantes activados alcalinamente y conglomerantes sobresulfatados (SlagStar y CEMROC)).

Palabras clave: cemento Portland, cemento Sorel, conglomerantes, conglomerantes sobresulfatados, oxichloruro de magnesio, sulfoaluminato de calcio.

ANALYSIS OF NEW BINDERS FOR USE IN CIVIL INFRASTRUCTURES

Abstract: Development of new binders to be used in civil infrastructures in the future as well as Portland cement could be another option for waste recycling, among other benefits. However, these new materials will not compete against Portland cement because their limited applications and final relative cost, in general, is higher. In particular, a critical review of several new binders developed within the last years is presented. The common Portland cement is presented in the introduction as the reference binder material in construction. The new binders considered in the present paper are divided into four main groups: 1) Binders based on MgO (TecEco, Calera and Novacem binders), 2) Calcium sulpho-aluminate cements (CSA), 3) Binders produced by means of new industrial processes (Calix, Celitement, C-Fix and CemStar), 4) Binders produced from fly ashes (binders from ashes of urban solid waste, from coal burning thermoelectric power plants (RockTron), from calcareous fly ash (Cenin), Alkali-activated binders and supersulfated cement (SlagStar and CEMROC)).

Keywords: binders, calcium sulfoaluminate, magnesium oxychloride, Portland cement, Sorel cement, supersulfated cement.

¹Artículo recibido el 20 de julio de 2012 y aceptado en forma final el 9 de diciembre de 2012.

²Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC) y E.T.S. Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid, C/ Profesor Aranguren s/n, 28040 Madrid, España.

³Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC), C/ Serrano Galvache, 4 - 28033 Madrid, España.

⁴E.T.S. Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Universidad Politécnica de Madrid, C/ Profesor Aranguren s/n, 28040 Madrid, España.

⁵Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones (IECA), C/ José Abascal, 53-2º - 28003 Madrid, España- Autor para la correspondencia, E-mail: masanjuan@ieca.es.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevos conglomerantes complementarios al cemento Portland se presenta como una alternativa que permitirá reciclar residuos y emitir menos CO₂, entre otros posibles beneficios. Estos nuevos materiales difícilmente podrán desplazar al cemento Portland ya que sus aplicaciones se limitan, en la mayoría de los casos, a conglomerantes para obras de albañilería, solados, tuberías de aguas residuales y otras aplicaciones menores. Además, la mayoría de las alternativas actuales son más caras que la producción de cemento Portland, lo que se suma a la inercia de confiar en un producto predecible, seguro y bien conocido como es el cemento Portland.

El cemento Portland es el punto de referencia de cualquier nuevo conglomerante ya que su producción se realiza a un coste razonable empleando recursos naturales muy abundantes (caliza y arcillas) a partir de un proceso de clinkerización a 1450°C en horno rotatorio, en la mayoría de los casos. El clínker así producido se mezcla con yeso y, en su caso, con adiciones para producir una gran variedad de cementos.

El cemento Portland es un material muy durable del que se tiene una experiencia probada de más de cien años. Por tanto, los nuevos conglomerantes tienen un referente de mucha calidad por lo que su introducción en el mercado se está haciendo de forma lenta y en aplicaciones menores. Estos nuevos conglomerantes, para que puedan emplearse en el futuro en infraestructuras civiles de forma habitual, deberían de responder a aspectos relativos a su durabilidad en el tiempo, como por ejemplo, la resistencia árido-álcali de conglomerantes activados con álcalis.

CONGLOMERANTES BASADOS EN EL MgO

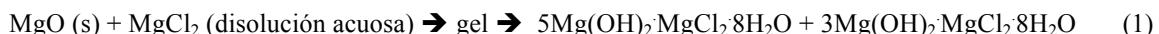
Los conglomerantes basados en mezclas de óxido de magnesio (MgO) y cloruro de magnesio (MgCl₂) se han utilizado desde 1867 con el conocido nombre de “cemento Sorel” en honor a su inventor (Sorel, 1867). Por tanto, el cemento Sorel se basa en el oxicloruro de magnesio a partir del cual se forman cloruros o sulfatos de magnesio hidratados (Maravelaki-Kalaitzaki y Moraitou, 1999).

Su fórmula molecular oscila entre MgO·MgCl₂·16H₂O y 10MgO·MgCl₂·18H₂O, siendo la fórmula molecular más habitual 5MgO·MgCl₂·15H₂O. Sin embargo, cuando se habla de oxicloruro de magnesio se piensa en 3MgO·MgCl₂· α H₂O la cual se parece más a la fórmula de Sorel de 1867: 5MgO·MgCl₂· α H₂O. En definitiva, lo importante es encontrar el agua necesaria para que la lejía de magnesio (MgCl₂) no afecte negativamente a la estabilidad de volumen del conglomerante (Deng y Zhang, 1999; Vandeperre et al., 2008; Li y Chau, 2007).

Estos conglomerantes fraguan en unas ocho horas de forma muy exotérmica y tienen una limitada aplicabilidad debido a:

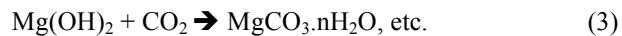
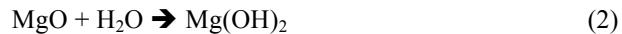
- Elevado coste de las materias primas y, por tanto, más caro que el cemento portland.
- Pobre resistencia al agua.
- Una resistencia mayor que la del yeso pero son más caros que éste.

Los cementos Sorel son cementos de oxicloruro de magnesio los cuales tienen una apariencia marmórea y que se puede emplear para elaborar morteros con propiedades de aislante acústico y morteros elásticos; así mismo, se emplean en solados, decoración interna, piedras abrasivas, muelas de pulido, etc. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Las materias primas adecuadas para obtener la magnesia (MgO) son los carbonatos de magnesio (giobertinas (MgCO₃) y dolomías (MgCO₃·CaCO₃); los hidróxidos de magnesio (brucita (Mg(OH)₂); las sales solubles (kieserita (MgSO₄·7H₂O) y carnalita (KCl·MgCl₂·6H₂O)) y las aguas con magnesio (agua de mar, lagunas saladas, etc.). Los métodos convencionales de obtención de la magnesia (MgO) son procesos caros y emiten mucho CO₂, de entre los cuales destacan: i) la calcinación cáustica a 800°C-1000°C de rocas de magnesita (MgCO₃); ii) el tratamiento del agua de mar, y iii) el tratamiento de salmueras ricas en Mg seguido de calcinación (López, 1982; Bensted y Barnes, 2002; Maroto-Valer et al., 2005). Recientemente, se está obteniendo un MgO más reactivo como se comentará más

adelante cuando se hable del conglomerante de Novacem producido a una baja temperatura de calcinación que puede tener propiedades hidráulicas pero se y que gana resistencia sometido a carbonatación:



La carbonatación atmosférica del Mg(OH)_2 es lenta por lo que debe acelerarse.

Por otro lado, el cloruro de magnesio es abundante en el agua de mar; sin embargo, se extrae de yacimientos mineros como por ejemplo de los de Siria (España) y Alsacia (Francia). Además, se puede obtener el cloruro magnésico fundido ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de la carnalita ($\text{KClMgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

La proporción de los tres componentes (MgO , MgCl_2 y H_2O) de este conglomerante es fundamental para que sea técnicamente adecuado. La relación $\text{MgO}:\text{MgCl}_2$ debe oscilar entre 1:2,5 y 1:3,5 en una disolución alcalina.

Conglomerantes de TecEco

Los conglomerantes denominados Eco-Cement han sido desarrollados por la empresa TecEco Pty. Ltd. de Tasmania (Harrison, 2004). Los principios químicos son similares a los del cemento Portland, sin embargo, para fabricar este producto se reemplaza parcialmente al carbonato cálcico (CaCO_3) por carbonato magnésico (MgCO_3) (Beaudoin et al., 1977). Las ventajas con relación al cemento Portland son: i) la descarbonatación del carbonato magnésico (MgCO_3) al óxido magnésico (MgO) requiere menos energía ya que el horno opera a 650-750°C, en vez de 1450°C necesarios para fabricar cemento Portland, lo que se traduce en un menor coste y menores emisiones de CO_2 y ii) Eco-Cement es más poroso que el cemento Portland común CEM I de la EN 197-1:2011, lo que permite una cierta absorción del CO_2 atmosférico una vez que ha fraguado (Pearce, 2002). Sin embargo, a pesar de esta mayor porosidad, la resistencia mecánica y química es similar a la del cemento Portland. Asimismo, su durabilidad en ambientes con cloruros y sulfatos es aceptable y presenta una menor retracción.

Eco-Cement se puede elaborar en las fábricas que actualmente producen cemento Portland convencional. La materia prima sería diferente; en vez de utilizar únicamente CaCO_3 como materia prima carbonatada, se emplearía MgCO_3 . La mayor desventaja del carbonato magnésico (MgCO_3) desde el punto de vista de su operatividad en fábrica está en que es ligeramente tóxico y que afecta al sistema nervioso.

Mineralización mediante precipitación acuosa - Conglomerantes de Calera

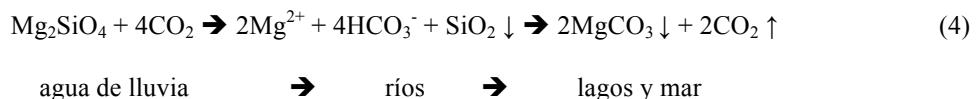
La empresa Calera de California (USA) ha desarrollado unos conglomerantes de mineralización mediante un nuevo proceso de precipitación acuosa por el cual se pretende transformar de forma directa el CO_2 en materiales conglomerantes (Zaelke et al., 2011). Por tanto, dicho proceso podría capturar el CO_2 emitido por alguna industria emisora de gases de efecto invernadero (GEI) con una eficiencia de captura de media tonelada de CO_2 por cada tonelada de conglomerante producido.

El precio de este conglomerante depende del valor del CO_2 en el mercado ya que su proceso se basa en la captura de este gas. Cuanto más caro sea el CO_2 , más barato podría ser el conglomerante obtenido. El precio ahora está en unos 10€/tonelada de CO_2 . Si este precio llegara a 30€/tonelada de CO_2 como en años pasados, la rentabilidad del conglomerante sería buena, pero si cae a valores de 1€/tonelada de CO_2 , podría dejar de ser rentable. Kolstad y Young (2010) hablan de un precio de unos \$25/tonelada de conglomerante de Calera sin considerar el precio del CO_2 .

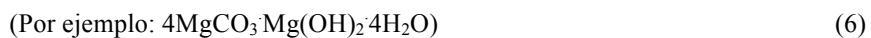
En el proceso Calera, el CO_2 se hace pasar a través de una disolución acuosa con un elevado contenido en sales de Ca^{2+} y Mg^{2+} , para que de este modo se formen sales insolubles que precipitan en la disolución. Este proceso simula el proceso que siguen los corales y otros organismos marinos y, además, tiene una ventaja medioambiental clara ya que captura el CO_2 residual de procesos industriales minimizando el efecto de este gas de efecto invernadero (GEI). Asimismo, las sales de Ca^{2+} y Mg^{2+} se encuentran en un 70% en masa en el agua de mar, y por tanto, su disponibilidad es grande.

Conglomerantes de Novacem

Estos conglomerantes han sido desarrollados por Novacem desde 2007 (Velandia et al., 2011) que es una compañía asociada al Imperial College de Londres, los cuales siguen los principios de la química del magnesio (Mg) al igual que TecEco, pero en vez de utilizar carbonato magnésico ($MgCO_3$) emplean silicatos de magnesio como materia prima inicial para, posteriormente, carbonatar los silicatos y producir carbonato magnésico ($MgCO_3$) a moderada temperatura ($180^\circ C$) y elevada presión (150 bares) (Evans, 2009 y 2010). Con esto se forma un complejo carbonato magnésico al que se somete a un proceso de calcinación similar al de TecEco's para dar óxido de magnesio (MgO). La Figura 1 esquematiza el proceso de fabricación del conglomerante de Novacem, quien se dice poseedor del “know how” de producir MgO reactivo a baja temperatura con un coste reducido tanto energético como de emisiones de CO_2 a partir de rocas de silicatos de magnesio como el olivino (forsterita, etc.) y la serpentina (antigorita, lizardita y crisotilo), entre otros. Si esto fuera así, representaría un avance importante al acelerar el proceso de absorción de CO_2 de las rocas básicas, como se expone a continuación:



La composición del cemento de Novacem es una mezcla única de MgO y de carbonatos de magnesio hidratados:



La adición de unos carbonatos de magnesio especiales presenta dos ventajas importantes (MIT, 2010):

- Aporta una mayor resistencia mecánica al sistema ya que modifica la química de la hidratación del cemento.
- Los carbonatos son sumideros netos del CO_2 , por lo que se podría alcanzar una huella de carbono negativa durante la etapa de producción.

Por otro lado, reduciendo los costes de producción se podría llegar a obtener un precio final del producto similar al del cemento Portland en Reino Unido.

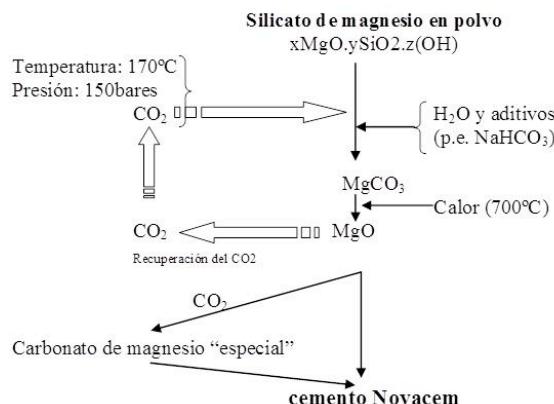


Figura 1: Proceso de producción del cemento NOVACEM.

Las ventajas del proceso de producción son:

- Las materias primas no emiten CO_2 .
- La baja temperatura del proceso permite la utilización de combustibles de bajo poder calorífico.

Las desventajas del proceso de producción son:

- El sistema requiere una elevada presión lo que se traduce en un elevado coste.
- Corrosión potencial y moderada fiabilidad de los componentes del sistema.
- Elevada energía para molienda de las materias primas.

El conglomerante de Novacem se compone de MgO en un 50%-80% y de carbonatos de magnesio hidratados que rápidamente desarrollan resistencias en ambientes sin CO₂, por ejemplo, bajo agua. Este material aún está en desarrollo; sin embargo, actualmente se puede emplear en aplicaciones con pocas exigencias mecánicas/durables como conglomerante de albañilería o productos no estructurales.

Lafarge ha firmado con Novacem un contrato de colaboración aportando 1,22 millones de euros para participar en la investigación y poder construir una planta piloto de 25000 toneladas/año.

CONGLOMERANTES DE SULFOALUMINATO DE CALCIO (Calcium sulpho-aluminate, CSA cements)

Los conglomerantes de sulfoaluminato de calcio (Calcium sulpho-aluminate –CSA- cements) se llevan produciendo en China desde hace más de veinte años. Por ejemplo, Oreworld Trade (Tangshan) Co. Ltd. los fabrica mediante sinterización de cenizas volantes, yeso y caliza a unas temperaturas situadas en el rango de 1200°C y 1250°C en horno rotatorio (Kurdowski et al., 1986; Muzhen et al., 1992). Después de la calcinación, el clínker se muele con un 35%-70% de belita (silicato dicálcico, Ca₂SiO₄) y entre un 10%-30% de ferrita (ferroaluminato de calcio, Ca₂(Al,Fe)₂O₅). Estos conglomerantes de sulfoaluminato de calcio (CSA-belite cements) presentan un fraguado rápido y una superficie específica en torno a 3500 m²/kg (Bernardo et al., 2006). La producción de sulfoaluminato de calcio en China en 2009 fue de un millón de toneladas. Este proceso emite el 80% del CO₂ que se emitiría en una fábrica de cemento Portland común CEM I de la norma europea EN 197-1:2011.

El coste de producción del sulfoaluminato de calcio es bastante elevado, por lo que el futuro de este producto se encuentra en la posible futura reducción de los costes de producción. El coste de un conglomerante de sulfoaluminato de calcio puede llegar a ser de más del doble del cemento Portland común sin adiciones. En algunos casos, podría estar en torno a US \$200/tonelada.

El cemento de sulfoaluminato de calcio (CSA) es un tipo de cemento de aluminato de calcio que se ha empleado en China (Tangshan Polar Bear Building Materials Co., Ltd., Shenzhen Chenggong Trade Co., Ltd., entre otros) y Japón para construir edificios y puentes. Estos conglomerantes se elaboran en un horno rotatorio al que se alimenta una materia prima compuesta de una mezcla de caliza, bauxita y yeso en condiciones oxidantes. El sulfato de calcio actúa como un fundente que permite una temperatura de calcinación de 1160-1200°C (Su et al., 1997; Scrivener, 2003). La temperatura es mucho menor que la de fusión del cemento de aluminato de calcio (> 1600°C) y menor que la temperatura de calcinación del clínker de cemento Portland (1450°C) (Figura 2).

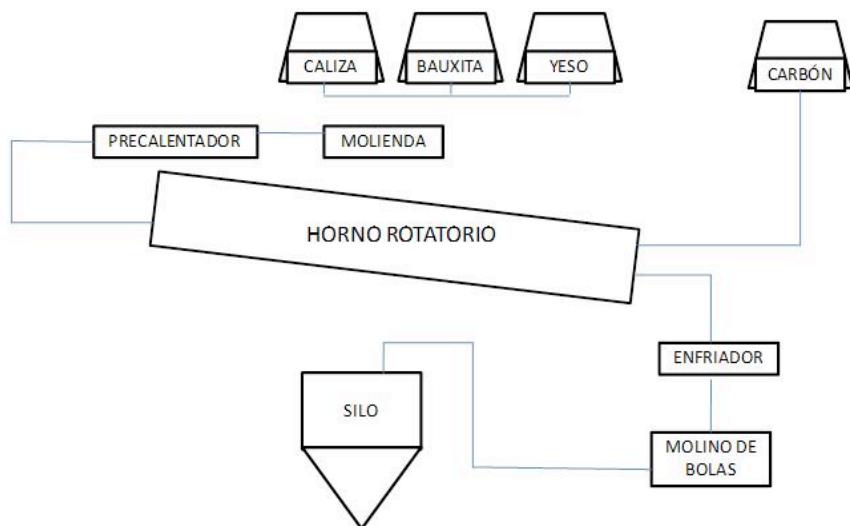


Figura 2: Esquema de un horno rotatorio de producción de cemento de sulfoaluminato de calcio (CSA).

CONGLOMERANTES OBTENIDOS POR NUEVOS PROCESOS INDUSTRIALES

Conglomerantes de Calix

Calix Technology (Calix, 2008) es una empresa localizada en Sidney (Australia) que en el año 2005 patentó un nuevo tipo de calcinador denominado “Horley Flash Calciner”. Calix tiene una planta de calcinación en Queensland que comenzó a estar operativa en 2007.

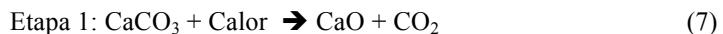
El calcinador “Horley Flash Calciner” convierte caliza, dolomita o magnesita en sus respectivos óxidos en un proceso mucho más eficiente que un calcinador tradicional. En el sistema para producir uno de los conglomerantes denominado “semidolime”, las partículas finas de dolomita caen por un tubo vertical que contiene un vapor sobrecalentado a 400°C. El material se transforma en sus óxidos antes de alcanzar el fondo de dicho tubo. El proceso dura unos 3 segundos y las partículas obtenidas presentan una estructura similar a la de una esponja, con superficies específicas en el rango de 100000m²/kg. Esta elevada superficie específica hace que estos materiales sean muy reactivos y endurezcan rápidamente dando resistencias dos veces superiores a las de los hormigones convencionales. Además, los productos elaborados con “semidolime” capturan CO₂ formando de CaCO₃ (Sweeney y Sceats, 2009). Por tanto, estos conglomerantes desarrollados por Calix Technology son consecuencia de un nuevo proceso industrial.

Conglomerantes de Celitement

Estos conglomerantes han sido desarrollados por Celitement GmbH que es una empresa fundada en 2009 por Schwenk Group en el Karlsruhe Institute of Technology (KIT) en Baden-Württemberg, Alemania (Stemmermann et al., 2010). La compañía inició sus investigaciones de los silicatos de calcio hidratados en 1994 y en 2007 patentó diversos conglomerantes que fueron la base de Celitement. Esta empresa comenzó la construcción de una planta piloto en Alemania en agosto de 2010. Para fabricar este conglomerante se emplean los componentes tradicionales del cemento Portland común de la EN 197-1:2011, pero con mucha menos caliza que la necesaria para fabricar cemento Portland, lo cual permite un ahorro significativo de energía y una reducción de emisiones de CO₂.

Celitement es un conglomerante de hidrosilicatos de calcio activados hidráulicamente que se elabora a partir de óxido de calcio y diferentes silicatos en una proporción 1:4, los cuales se calientan a una temperatura comprendida entre 150 y 300°C en autoclave. Este proceso conduce a que los silicatos de calcio hidratados, cuando se mezclan con más silicatos y se muelen conjuntamente en un molino “reactivo”, producen el Celitement. Por tanto, el Celitement es una mezcla de hidrosilicatos de calcio activados hidráulicamente al cual también se pueden añadir puzolanas y clíker de cemento Portland.

El proceso químico para la formación de CaO para la producción del producto cementante final se describe a continuación:



Las ventajas de Celitement frente al cemento Portland común sin adiciones CEM I de la EN 197-1:2011 son su baja temperatura de proceso y su reducida porosidad que lo hace más durable frente al ataque químico. El mayor inconveniente es su elevado coste.

Conglomerantes C-Fix

La Royal Dutch/Shell Group junto con UKM Ltd han desarrollado los conglomerantes denominados C-Fix. Estos conglomerantes son materiales termoplásticos de origen no mineral que cuando se mezclan con los áridos y adición caliza forman el denominado “hormigón de carbono” o “carbon concrete” (Labrujere, 2010).

Los C-Fix se forman a partir de materiales residuales de las refinerías de petróleo, sin valor comercial, que habitualmente se queman produciendo CO₂ y otros gases. En el proceso de formación de C-Fix estos materiales se

calientan a unos 200°C y se mezclan con áridos. El C-Fix se emplea actualmente en suelos industriales, en cubiertas de edificios y en tuberías de aguas residuales. No se recomienda su uso en climas cálidos ya que se trata de un material termoplástico.

Conglomerantes de escorias de horno alto obtenidos con el proceso CemStar

Texas Industries Inc. (TXI) patentó un proceso de producción en 1995 para la producción de materiales cementantes denominados CemStar (U.S. Patent Office, 2001). Éstos tienen una composición química similar a la del cemento Portland. El proceso de Texas Industries Inc. (TXI) consiste en someter a un tratamiento térmico en horno rotatorio a un elevado contenido de escorias de horno alto procedentes de la producción del arrabio de los hornos altos (Hendrik, 2000; National Slag Association, 2012). La composición química de las escorias de horno alto tratadas térmicamente es similar a la del clínker del cemento Portland ya que contiene silicatos, aluminosilicatos y silicatos de aluminio y calcio. En este proceso, se produce una tonelada adicional de material cementante por cada tonelada de escorias que se introduce en el horno, por lo que se consiguen incrementos de producción del 8-15%, reducción de emisiones de CO₂ del 5-10%, y ahorros de combustible de hasta un 15%.

CONGLOMERANTES FABRICADOS CON CENIZAS

Conglomerantes de cenizas de residuos sólidos urbanos (Municipal solid waste incinerator ash –MSWIA-)

Las cenizas de residuos sólidos urbanos (Municipal solid waste incinerator ash –MSWIA-) se están intentando emplear en algunos países, sobre todo asiáticos, como materia prima que se añade al horno para producir clínker de cemento Portland o como adición de dicho clínker (Sakai y Hiraoka, 2000; Huang et al., 2006).

Los conglomerantes de cenizas de residuos sólidos urbanos se fabrican en hornos similares a los del clínker de cemento Portland pero utilizando temperaturas inferiores, es decir, a unos 1350°C en vez de a 1450-1550°C lo que requiere menos combustible y reduce las emisiones de CO₂ (Lee y Rao, 2009). En general, son similares a los cementos Portland por lo que se pueden manejar y emplear de igual manera. En Japón, por ejemplo, se emplean reemplazando hasta un 50% de clínker de cemento Portland.

Los compuestos perjudiciales de los MSWIA tales como las dioxinas y cloruros se descomponen por encima de 800°C. Para evitar que las dioxinas se vuelvan a formar, el clínker se enfriá rápidamente por debajo de 250°C. Los metales pesados, cadmio, zinc, plomo y cobre, pueden estar presentes en el polvo de este material. Un pretratamiento posterior permite la separación y reciclado de dichos metales lo que reduce su impacto en la salud y en la extracción de minerales naturales. Los MSWIA se están comenzando a experimentar en hormigón vitrificado (Ferraris et al., 2009) y como árido (Müller y Rübner, 2006).

Conglomerantes de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón (RockTron)

RockTron es una compañía británica que procesa cenizas volantes procedentes del carbón para extraer algunos de sus componentes (Brennan, 2010; Smith, 2012). RockTron tiene una planta piloto de investigación y desarrollo de productos en Gale Common, Yorkshire que produce 3,2 toneladas/hora, y una planta industrial en Fiddlers Ferry, Merseyside, que procesa 0,8 millones de toneladas al año de cenizas volantes. Otras dos nuevas plantas de 0,8 millones de toneladas al año están en fase de proyecto actualmente. RockTron comercializa dos tipos de componentes para el cemento Portland y un tipo de cenosferas ligeras (CenTron) recomendadas para cementos que vayan a emplearse en hormigón ligero.

Las cenizas volantes primero se someten a un proceso de flotación para separar los aluminosilicatos y la magnetita del carbón y, posteriormente, la magnetita se separa con imanes. Finalmente, los aluminosilicatos se muelen y clasifican para su posible adición al cemento Portland o para su utilización en otros materiales. El resultado es un material similar a los cementos Portland con adición de cenizas volantes: baja permeabilidad, resistencia elevada a largas edades, buena durabilidad, etc. Este proceso de refino de las cenizas volantes evita la disposición de estos residuos en vertedero y la extracción de materias primas naturales.

Conglomerantes de cenizas volantes calcáreas (Conglomerantes de Cenin)

Cenin es una empresa británica que después de 15 años de investigación académica ha desarrollado unos productos conglomerantes a partir de residuos industriales (Popham, y Hunt, 2012). Estos materiales se producen en Stormy Down, Bridgend, Gales desde 2008. Actualmente comercializa dos tipos de productos: Cenin Semi Dry Product (SDP) y Cenin Wet Cast Product (WCP). El SDP es un material puzolánico elaborado a partir de ceniza volante calcárea; ésta es conforme con la norma europea EN 197-1:2011. El Wet Cast Product (WCP) es un material con una hidraulicidad latente que también se clasifica como ceniza volante calcárea (Hunt, 2011 y 2012). Estos materiales no se calcinan por lo que se postula una reducida emisión de CO₂ en su proceso de producción.

CONGLOMERANTES ACTIVADOS ALCALINAMENTE (alkali-activated binders -AAB-)

Básicamente, los conglomerantes activados alcalinamente (alkali activated binders -AAB-) se diferencian de los cementos Portland denominados CEM I en la EN 197-1:2011 en que se componen de materiales puzolánicos y materiales con propiedades hidráulicas latentes que no son activados con el clínker del cemento Portland (Puertas et al., 2000). Se pueden dividir en dos grupos: i) los que contienen un elevado contenido de CaO y que se activan con pequeñas cantidades de activador (Bernal et al., 2011; Puertas, 1995) y ii) los aluminosilicatos que no tienen CaO y que se activan con elevadas cantidades de compuestos alcalinos formando estructuras complejas de polialuminosilicatos tridimensionales denominados geopolímeros (Brough. y Atkinson, 2002).

Las ventajas de los conglomerantes activados alcalinamente radican en su rápido fraguado y endurecimiento, elevada resistencia a los agentes químicos y buena resistencia en un amplio rango de temperaturas (Roy, 1999). También son capaces de absorber compuestos orgánicos e inorgánicos perjudiciales.

La mayor desventaja sigue siendo su elevada alcalinidad que puede dar problemas en el hormigón por la reacción árido-álcali en algunas circunstancias.

CONGLOMERANTES SOBRESULFATADOS: SlagStar y CEMROC

En España, los Pliegos de Condiciones para la Recepción de Conglomerantes Hidráulicos de 1961 (PCCH-61) y 1964 (PCCH-64) incluían a los cementos siderúrgicos sobresulfatados, consistentes en una mezcla íntima de escoria granulada y sulfato cálcico en proporción tal que el contenido de trióxido de azufre (SO₃) se situaba entre el 5 y el 12%, con una cantidad inferior al 5% de cal, clínker de cemento Portland o cemento Portland. Estos cementos se denominaban SF-250 (Sanjuán, 2010).

SlagStar es un conglomerante sobresulfatado desarrollado por la empresa austriaca Wop-finger Baustoffindustrie desde hace más de 18 años y patentado en 50 países (Wetzer et al., 2010). La empresa austriaca inicialmente solicitó un Documento de Idoneidad Técnica Europeo (DITE) que consiguió en 2005 y, posteriormente, solicitó su normalización en el Comité Europeo de Normalización, Grupo de Trabajo de “Cementos y Cales para construcción” (CEN/TC 51). Actualmente, hay una norma europea EN 15743:2010 de este material (EN 15743, 2010). En paralelo, Holcim Belgique ha desarrollado otro cemento sobresulfatado denominado CEMROC®. (CSS 40 LH PM-ES (Ciment sursulfaté 40 Low Hydration Prise Mer-Eaux Séléniteuses)) (Vanderborgh, 2009; Volkmar et al., 2007).

CONCLUSIÓN

Se ha presentado una serie de nuevos conglomerantes que podrían emplearse en alguna aplicación de obras de infraestructura civil en la que habitualmente se emplea el cemento Portland tradicional. Actualmente, sólo se percibe su viabilidad práctica en algunas aplicaciones menores (albañilería, solados, tuberías de aguas residuales, elementos no estructurales, etc.) o en alguna aplicación especial muy bien controlada. Estos materiales se presentan como una alternativa de reciclado de algunos residuos y, en consecuencia, permiten una menor emisión de CO₂, entre otras posibles ventajas.

Por un lado, la producción de la mayoría de las alternativas presentadas es más cara que la producción de cemento Portland en la actualidad. Por otro lado, el cemento Portland es un material ampliamente experimentado,

resistente, durable y seguro. Por tanto, estos nuevos materiales difícilmente podrán competir a corto plazo con el cemento Portland en la mayoría de sus aplicaciones relacionadas con infraestructuras civiles.

REFERENCIAS

- Beaudoin, J.J., Ramachandran, V.S. y Feldman, R.F. (1977). "Impregnation of magnesium oxychloride cement with sulfur", *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 56, No. 4, pp. 424-427.
- Bensted, J. y Barnes, P. (2002). *Structure and Performance of Cements*, Second Edition, Spon Press, London, United Kingdom.
- Bernal, S.A., Provis, J.L., Rose, V. y Mejía de Gutierrez, R. (2011). "Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends", *Cement and Concrete Composites*, Vol. 33, pp. 46-54.
- Bernardo, G., Telesca, A. y Valenti, G.L. (2006). "A porosimetric study of calcium sulfoaluminate cement pastes cured at early ages", *Cement and Concrete Research*, Vol. 36, pp. 1042-1047.
- Brennan, P. (2010). "Processing of fly ash - New developments", en: *EUROCOALASH 2010*, May 28, Copenague, Denmark.
- Brough, A.R. y Atkinson, A. (2002). "Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars - Part I. Strength, hydration and microstructure". *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, pp. 865-879.
- Calix Limited (2008). "Minerals Processing Technology", Investment Profile, February 7, Martin Place Securities Pty Ltd, Calix Limited, www.calix.com.au.
- Deng, D. y Zhang, C. (1999). "The formation mechanism of the hydrate phases in magnesium oxychloride cement", *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, pp. 1365-1371.
- Durwood Zaelke, Oran Young y Stephen O. Andersen (Co-Chairs) (2011). "Scientific Synthesis of Calera Carbon Sequestration and Carbonaceous By-Product Applications", Consensus Findings of the Scientific Synthesis Team, Donald Bren School of Environmental Science and Management, University of California, Santa Barbara, 64pp.
- EN 15743 (2010). "Supersulfated Cement - Composition, Specifications and Conformity Criteria".
- Evans, S.M. (2009). "Novacem – carbon negative cement to transform the construction industry", en: *HEAT 2009*, Conference run by Cambridge Investment Research Strategy, December 4, Cambridge, U.K., disponible en: <http://www.cir-strategy.com/uploads/17StuartEvansNovacemHeat09.pdf>
- Evans, S.M. (2010). "Novacem Carbon Negative Cement", presentation for the Society of Chemical Industry (SCI), London, U.K., November 15, disponible en: <http://novacem.com/wp-content/uploads/2010/12/20101125-Technical-update.pdf>
- Ferraris, M., Salvo, M., Ventrella, A., Buzzi, L. y Veglia, M. (2009). "Use of vitrified MSWI bottom ashes for concrete production", *Waste Management*, Vol. 29, pp. 1041-1047.
- Harrison, J.W. (2004). "Tececo eco-cement masonry product update - Carbonation = Sequestration", Tasmania, Australia, 12 pp.
- Hendrik G. van Oss. (2000). "Cement. 2000 Minerals Yearbook", U.S. Geological Survey, pp. 17.1-17.3.
- Huang, C.-M., Yang, W.-F., Ma, H.-W., Song, Y.-R. (2006). "The potential of recycling and reusing municipal solid waste incinerator ash in Taiwan", *Waste Management*, Vol. 26, pp. 979-987.
- Hunt, G. (2011). "Making high performance low carbon cement replacements from calcareous fly ash", en: *Future Cement Conference and Exhibition*, February 8, London, U.K.
- Hunt, G. (2012). "Cement replacement technology that doesn't cost the earth", Cenin Ltd., The Research Centre, Unit 1, Stormydown, Bridgend, Wales, UK, www.cenin.co.uk, www.celticcement.com.

- Kolstad, Ch. y Young, D. (2010). "Cost Analysis of Carbon Capture and Storage for the Latrobe Valley", Bren School of Environmental Science and Management, University of California, Santa Barbara, California, 35pp.
- Kurdowski, W., George, C.M. y Sorrentino, F.P. (1986). "Special cements", en: *8th International Congress on the Chemistry of Cement*, Rio de Janeiro, Brasil, Vol. 1, pp. 292-318.
- Labrujere, A. (2010). "Analysis of the Carbon Footprint of Coastal Protection Systems", M.Sc. Thesis, Delft University of Technology, Faculty of Civil Engineering and Geosciences, Section of Hydraulic Engineering, Delft, Holland, 69 pp.
- Lee, T.-C. y Rao, M.-K. (2009). "Recycling municipal incinerator fly and scrubber ash into fused slag for the substantial replacement of cement in cement mortars", *Waste Management*, Vol. 29, pp. 1952-1959.
- Li, Z. y Chau, C.K. (2007). "Influence of molar ratios on properties of magnesium oxychloride cement", *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, pp. 866-870.
- López, P. (1982). "El trabajo de la magnesita", *Cemento Hormigón*, No. 582, pp. 412-436.
- Maravelaki-Kalaitzaki, P. y Moraitou G. (1999). "Sorel's cement mortars Decay susceptibility and effect on Pentelic marble", *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, pp. 1929-1935.
- Maroto-Valer, M.M., Fauth, D.J., Kuchta, M.E., Zhang, Y y Andresen, J.M. (2005). "Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO₂ sequestration", *Fuel Processing Technology*, Vol. 86, pp. 1627-1645.
- MIT (2010). "Storing carbon dioxide in cement", en: *MIT Technology Review*, May/June 2010, disponible en: <http://www.technologyreview.com/energy/25085/?a=f>
- Müller, U. y Rübner, K. (2006). "The microstructure of concrete made with municipal waste incinerator bottom ash as an aggregate component", *Cement and Concrete Research*, Vol. 36, pp. 1434-1443.
- Muzhen, S., Kurdowski, W. y Sorrentino, F.P. (1992). "Developments in non Portland-cements", en: *9th International Congress on the Chemistry of Cement*, New Delhi, India, Vol. 1, pp. 317-354.
- National Slag Association (2012). "CemStar Process: Slag Usage Raises Productivity, Operational Efficiency, Lowers Emissions", NSA 201-1, CemStar Technical Bulletin, 2 pp. Disponible en: http://www.nationalslag.org/tech/cemstar_process.pdf.
- Pearce, F. (2002). "Green foundations", *New Scientist*, Vol. 175, No. 2351, pp. 39-40. Disponible en: <http://www.newscientist.com/article/mg17523515.100-green-foundations.html>.
- Popham, M. y Hunt, G. (2012). "Making High performance Low Carbon Cement Replacements from Calcareous Fly Ash", Cenin Cement Technology, 13 pp.
- Puertas, F. (1995). "Cementos de escoria activados alcalinamente: situación actual y perspectivas de futuro", *Materiales de Construcción*, Vol. 45, No. 239, pp. 53-64.
- Puertas, F., Martínez-Ramírez, S., Alonso, S. y Vázquez, E. (2000). "Alkali-activated fly ash/ slag cement: Strength behaviour and hydration products", *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, No. 19, pp. 1625-1632.
- Roy, D. (1999). "Alkali-activated cements – opportunities and challenges", *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, No 2, pp. 249-254.
- Sakai, S. y Hiraoka, M. (2000). "Municipal solid waste incinerator residue recycling by thermal processes", *Waste Management*, Vol. 20, pp. 249-258.
- Sanjuán, M.A. (2010). "Acerca de la norma europea EN 15743:2010 - Cemento sobresulfatado", *Cemento y Hormigón*, No. 939, Julio-Agosto, pp. 26-37.
- Scrivener, K. L. (2003). "Properties, application and practicalities of special cements", en: *11th International Congress on the Chemistry of Cement*, Durban, South Africa, Vol. 1, pp. 84-93.
- Smith, S. (2012). "Advanced Products", RockTron Limited, Wessex House, Keynsham, Bristol, United Kingdom, www.rktron.com/ecominerals.

- Sorel, S. (1867). "On a new magnesium cement", *Comptes Rendus, Academie des Sciences, Francia*, Vol. 65, pp. 102–104.
- Stemmermann, P., Schweike, U., Garbev, K., Beuchle, G. y Möller, H. (2010). "Celitement – a sustainable prospect for the cement industry", *Cement International*, Vol. 8, pp. 52-66.
- Su, M. Z., Wang, Y., Zhang, L. y Li, D. (1997). "Preliminary study on the durability of sulfo/ferro-aluminate cements", en: *10th International Congress on the Chemistry of Cement*, June 2-6, Gothenburg, Sweden, Vol. 4, p. 4iv029, 12 pp.
- Sweeney, B. y Sceats. M. (2009). "Calix – a carbon capture breakthrough", *Carbon Capture Journal*, No. 12, pp. 19-21.
- U.S. Patent and Trademark Office (2001). "Method and Apparatus For Using Steel Slag in Cement Clinker Production", patente emitida el 5 de junio de 2001, No. de patente 5,421,880, Alexandria, Virginia, USA.
- Vandeperre, L.J., Liska, M. y Al-Tabbaa, A. (2008). "Microstructures of reactive magnesia cement blends", *Cement and Concrete Composites*, Vol. 30, pp. 706–714.
- Vanderborght, B. (2009). "Four good reasons for Cement benchmarking", CEPS (Centre for European Policy Studies) Benchmarking, July 8, Brussels, Belgium.
- Velandia, D.M., Devaraj, A., Barranco, R. y Vlasopoulos, N. (2011). "Novacem. A novel cement for the construction industry", en: *31st Cement and Concrete Science Conference*, September 12-13, Imperial College, London.
- Volkmar, J., Bottger, K. G., Balau J. y Trettin, R. (2007). "Supersulfated cement in optimized restoration mortars and their application at the restoration of the Holstentor in Lubeck, Alemania, Vortrag TH4-12.1", en: *International Conference on the Chemistry of Cement (ICCC12)*, Montreal, Canadá.
- Wetzer, W., Plöchl, C. y Woltron, G. (2010). "Cutting down on carbon", *World Cement*, May, pp. 109-112.

