

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



ESTUDIO DE ADITIVOS ALUMINOSOS EN
EL CLINKER Y PROPIEDADES DEL
CEMENTO PORTLAND

POR

CLAUDIA GUADALUPE LOPEZ GONZALEZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en
INGENIERIA CERAMICA

MAYO 2000

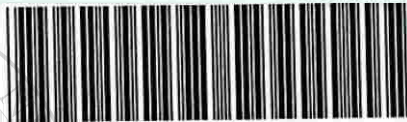
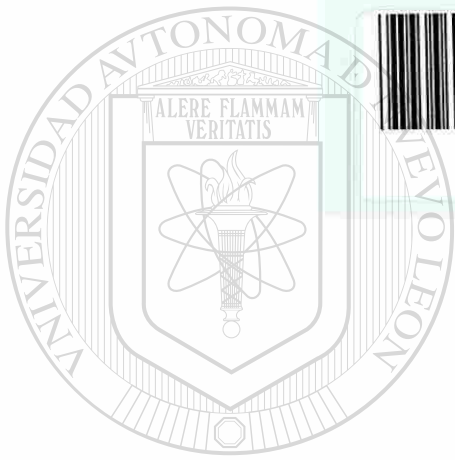
TM

Z5521

FCQ

2000

L6



1020130155

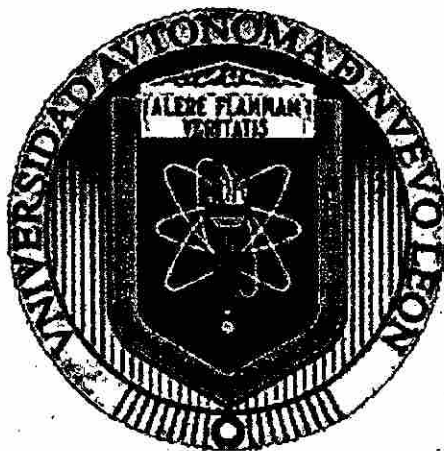
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**ESTUDIO DE ADITIVOS ALUMINOSOS EN
EL CLINKER Y PROPIEDADES DEL
CEMENTO PORTLAND**

Por

CLAUDIA GUADALUPE LÓPEZ GONZÁLEZ

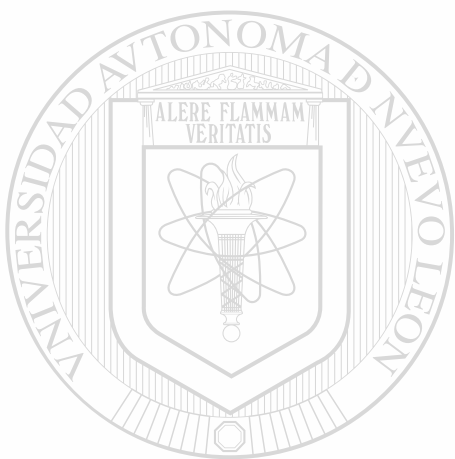
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Como requisito parcial para obtener el Grado de
**MAESTRÍA EN CIENCIAS con ESPECIALIDAD en
INGENIERÍA CERÁMICA**

MAYO 2000

TM
Z5521
FCQ
2000
L6

0133-70860



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



FONDO
TESIS

Índice

Capítulo	Página
Índice de Figuras	iii
Índice de Gráficas	iii
Índice de Tablas	iii
Capítulo I.- Introducción	2
I.1 Definición de Cemento.....	3
I.2 Materias Primas.....	3
A) Materiales Arcillosos.....	3
B) Materiales Calizos.....	3
C) Materiales Correctores.....	4
I.3 Harina Cruda.....	4
I.3.1 Control de Calidad de la Harina Cruda.....	5
A) Factor de Saturación de Cal (FSC).....	5
B) Modulo de Silice (MS).....	6
C) Modulo de Alúmina (A/F).....	6
D) Finura	7
E) La Composición Química de la Harina Cruda.....	7
I.3.2 Homogeneización.....	8
I.4 clinker.....	8
I.4.1 Control de Calidad del Clinker.....	8
a) El Factor de Saturación de Cal (FSC).....	9
b) Los módulos de Silice y Alúmina.....	9
c) Contenido de Cal Libre.....	9
d) La Composición Química del clinker.....	10
e) El Clinker y sus Componentes.....	11
I.5 Cemento Portland.....	12
I.6 Introducción a los Residuos.....	13
I.7 Generación de residuos.....	13
I.7.1 Operaciones y procesos unitarios, clasificación de residuos por su estado físico.....	14
I.7.2 Tipos de residuos generados.....	16
I.7.3 Jerarquía para el manejo de residuos.....	18
I.7.4 Tecnologías del tratamiento de residuos.....	20
I.8 La tecnología cementera como alternativa para el uso de residuos.....	21
I.8.1 Descripción del proceso de fabricación de cemento como tecnología para el reuso de Residuos.....	22
I.8.2 Procesos industriales donde se generan los residuos utilizados.....	25
I.8.3 Mecanismos de inmovilización de metales pesados en el clinker y cemento.....	26
a) Fijación de elementos en el clinker.....	26
b) Fijación de elementos en la estructura de los productos de hidratación del cemento (tobermorita).....	28

Capítulo II.- Objetivos	31
Capítulo III.- Experimental	33
III.1 Metodología de pretratamiento de correctores aluminosos y materias primas.....	33
A) Pretratamiento de materias primas y residuos.....	33
B) Metodología de caracterización de las materias primas y correctores.....	34
B1) Caracterización física.....	34
B2) Caracterización química.....	34
C) Análisis de metales por ICP.....	36
D) Caracterización mineralógica.....	37
III.2 Diseño i sinterización de harinas crudas.....	38
III.3 Metodología para optimizar el subproducto de la fundición del aluminio.....	42
III.3.1 Subproducto de la fundición del aluminio utilizado como aditivo.....	42
III.3.2 Subproducto de la fundición del aluminio utilizado como corrector.....	43
III.3.3 Caracterización de los clinkeres producidos en el laboratorio.....	44
III.4 Clinkerización en un horno semi-industrial de las harinas crudas que contienen el subproducto de la fundición de aluminio como aditivo y como corrector.....	45
III.4.1 Metodología de caracterización de los clinkeres tradicional y con subproducto de la fundición del aluminio.....	46
III.4.2 Metodología para la caracterización de los metales pesados en el clinker y cemento.....	46
a) Análisis de metales por ICP.....	46
b) Análisis de lixiviación.....	47
III.5 Pruebas físicas realizadas a los cementos.....	49
I.V.- Conclusiones	51
V.- Bibliografía	54

Índice de Figuras

FIGURA	Página
Figura I.1 Clasificación de los residuos según su procedencia.....	14
Figura I.2 Jerarquía para el manejo de residuos.....	18
Figura I.3 Tecnologías actuales para el tratamiento de residuos.....	20
Figura I.4 Diagrama del proceso de fabricación del cemento.....	23
Figura I.5 Residuos que pueden usarse en el proceso cementero.....	25
Figura I.6 (A) Mecanismos de formación de soluciones sólidas; (B) Ejemplos de formación de soluciones sólidas, (a) continua, (b) con límite de B=70% y (c) con límite de B=80%.....	28
Figura III.1 Metodología de caracterización de las materias primas y correctores.....	34
Figura III.2 Espectrometro de fluorescencia de rayos- X, marca Diano	35
Figura III.3 Potenciometro Metrohm.....	36
Figura III.4 Espectrofotometro de Emisión (ICP).....	37
Figura III.5 Difractometro de rayos-X, marca Rigaku.....	37
Figura III.6 Esquema del diseño de harinas crudas.....	40
Figura III.7 Esquema de clínker a pequeña escala	
Figura III.8 a) Horno semi-industrial, b) clínker sinterizado a 1450°C y enfriado rápidamente.....	45
Figura III.9 Esquema de la preparación del cemento.....	49

Índice de Gráficas

GRÁFICA	Página
Gráfica 1.1 Tipos de residuos generados.....	16
Gráfica I.2 Principales industrias generadoras de residuos.....	17

Índice de Tablas

TABLA	Página
Tabla I.1 Principales procesos unitarios y el tipo de residuos que generan.....	15
Tabla I.2 Componentes tóxicos más comunes en los residuos municipales y efectos que causan.....	18
Tabla I.3 Modificación del parámetro de celda del C ₃ S.....	27
Tabla III.1 Diseño de harinas crudas.....	39
Tabla III.2 Diseño de harinas crudas.....	43
Tabla III.3 Metodología de caracterización de los clínkeres.....	46

Capítulo I

Introducción

I. INTRODUCCIÓN

El cemento Portland consta principalmente de cuatro componentes: silicato tricálcico, C_3S ; silicato dicálcico, C_2S ; aluminato tricálcico, C_3A , y una fase que se aproxima al aluminoferrito tetracálcico, C_4AF . Estos compuestos se originan, a temperaturas del orden de $1300-1500^{\circ}C$, por una serie de reacciones entre la cal, de una parte, y la alúmina, sílice y óxido de hierro de otra parte. La cal se prepara por descarbonatación de materiales calizos, como creta o caliza; la alúmina, la sílice y el óxido de hierro se obtienen por calentamiento de materiales arcillosos, como arcillas, pizarras y esquistos. La calidad óptima del cemento se obtiene cuando las proporciones requeridas de los cuatro óxidos están convenientemente distribuidas en todas las partes del cemento.

Los procesos básicos de la elaboración del cemento abarcan, por tanto, la extracción de los materiales calizos y arcillosos de las canteras en las proporciones requeridas, la reducción de dichos materiales a un estado de fina división, la mezcla para obtener una composición uniforme y el calentamiento para conseguir, en primer lugar, la eliminación del agua y del anhídrido carbónico, y, en un segundo, para llegar al estado de fusión incipiente en que se forman los compuestos principales del cemento. Finalmente, el clínker resultante, como normalmente se le denomina al producto de la sinterización de la harina cruda, se enfría y se muele con yeso para dar un polvo fino que es el cemento Portland.

I.1 Definición del cemento

El **Cemento** es un material que provoca la unión de cuerpos o materiales sólidos al pasar de un estado plástico a otro endurecido.

Para llegar al producto final se tiene que pasar por diferentes etapas, que van desde las materias primas, harina cruda y clínker hasta llegar a cemento, en cada etapa se debe tener un especial cuidado para que el producto final sea de alta calidad.

I.2 Materias Primas

A) Materiales arcillosos

Las arcillas son el resultado de la acción de la intemperie sobre minerales que contienen Silicio y Aluminio (Silicatos aluminosos de metales alcalinos y/o alcalinoterreos).

Las Arcillas se dividen en tres grupos:

- 1) El grupo del Caolín ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- 2) El grupo de la Montmorillonita
- 3) El grupo de las arcillas con álcalis como la Mica

B) Materiales Calizos

El Carbonato de Calcio (CaCO_3) se encuentra en forma abundante en la naturaleza, originalmente contenido en dos minerales muy comunes como son la caliza y la creta. El mármol es una variedad mineralógica del carbonato de calcio.

Las Calizas presentan diferentes grados de pureza, lo que significa que pueden ser tan suaves como la creta o duras como la piedra de montaña.

Otros tipos de calizas son los depósitos de esqueletos marinos que forman barreras naturales como la gran barrera Australiana o plataformas continentales como la Península de Yucatán. Por lo tanto cuando se habla de Calizas se refiere a minerales ricos en carbonato de calcio.

C) Materiales Correctores

Si un ingrediente esencial en la producción de cemento no se encuentra presente en la Harina Cruda, por ejemplo SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 o CaO , entonces se usaran minerales que contengan este ingrediente en mayor proporción. Tal es el caso de la Arena, Tierra de Diatomitas o arcillas altas en sílice las cuales se utilizan frecuentemente para corregir las deficiencias de Dióxido de Silicio (SiO_2). La Pirita y el Mineral de Fierro se utilizan para corregir el Óxido de Fierro (Fe_2O_3). La Bauxita se utiliza como corrector de Óxido de Aluminio (Al_2O_3).

1.3 Harina Cruda

La harina cruda es la mezcla de las materias primas, dosificadas y homogeneizadas, está formada por aquellos compuestos que proporcionan los óxidos principales, y proveen poco más del 95% de los óxidos presentes en el clínker. Los materiales se dosifican de acuerdo a su composición química y a las fases que se deseen en el cemento, por lo que es trascendental tener un control de calidad en las materias primas.

Las etapas que se deben considerar al hacer un diseño de harinas crudas se presentan en el Diagrama de Flujo I.1 del Apéndice I.

1.3.1 Control de Calidad de la Harina Cruda

Para asegurar que la calcinación de la harina cruda se lleve a cabo casi en su totalidad, es necesario que controlemos algunos parámetros que conocemos como:

- A) Factor de Saturación de Cal (FSC)
- B) Módulo de Sílice (MS)
- C) Módulo de Alúmina (A/F)
- D) Finura
- E) La composición química de la harina cruda
- F)

A continuación se detalla cada uno de los parámetros.

A) Factor de saturación de cal (FSC)

Este parámetro expresa la relación que existe entre el porcentaje de óxido de calcio presente y los óxidos de Silicio, Aluminio y Hierro con los cuales habrá de combinarse.

$$FSC = \frac{CaO}{2.8SiO_2 + 1.18Al_2O_3 + 0.65Fe_2O_3}$$

Teóricamente esta relación es igual a 1 cuando el óxido de calcio se ha combinado totalmente con los óxidos de silicio, aluminio y hierro. Pero en la práctica esto no ocurre, y siempre habrá una cierta cantidad de óxido de calcio libre presente en el clínker. Cuanto menor sea esta cantidad más eficiente habrá sido la conversión a clínker. Valores de FSC de 0.96 a 0.98 son comunes en la industria del cemento.

B) Módulo de sílice (M.S)

Este módulo expresa la relación entre el porcentaje de óxido de silicio a los óxidos de aluminio y fierro.

$$MS = \frac{\% \text{SiO}_2}{\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

El valor usual es $2 < MS < 3$

- Para $MS < 2$, los efectos que se presentan son: La cocción se vuelve más fácil, hay un exceso de fase líquida, el clínker es mas duro y disminuyen las resistencias
- Para un $MS > 3$, los efectos son: Cocción más difícil, poca fase líquida, cal libre alta, alta resistencia inicial y fraguado lento.

C) Módulo de alúmina (A/F)

Este módulo expresa la relación que existe entre el porcentaje de óxido de aluminio y el óxido de fierro.

$$MA = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Controlamos estas relaciones como una manera de asegurarnos que la relación procederá en la dirección de la conversión a clínker y porque la fase líquida, que es el medio en la cual la conversión de los óxidos sucederá, depende directamente de los porcentajes de aluminio y fierro de la harina cruda para su conversión.

El valor usual en MA es entre 1.3 y 2.5.

- $MA < 1.3$ Presenta una fase líquida viscosa y alta resistencia inicial
- $MA > 2.5$ Hace fluida la fase líquida y presenta una baja resistencia inicial.

D) *Finura*

La finura es controlada usualmente con la malla 200, porque indica cuanto material está finamente dividido y si éste reaccionará más fácilmente en la clinkerización.

E) *La composición química de la harina cruda*

Sin el control de la composición química de la harina cruda, no sería posible producir un clinker de calidad, ya que sería muy difícil calcular las relaciones de un óxido a otro. Esta es la razón por la cual en el pasado el cemento producido era de calidad variable.

El control de la composición química del cemento se lleva a cabo por análisis químicos por vía húmeda o por métodos instrumentales como el análisis por difracción de rayos-X en polvos.

En la harina cruda interesa controlar los porcentajes de los cuatro óxidos principales: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , así como controlar la presencia de Na_2O , K_2O y MgO que pueden ocasionar reacciones secundarias indeseables en el concreto y limitar las concentraciones de cloruros, fosfatos y sulfatos que pueden ocasionar problemas operacionales o de calidad en el cemento.

1.3.2 Homogeneización

La función primordial de la homogeneización es disminuir la variación en la composición química y de la granulometría de la harina cruda antes de entrar al horno.

1.4 Clínker

Para producir cemento Portland es necesario calcinar los componentes principales de la arcilla y caliza para transformarlos en los óxidos que, combinados a 1450°C, forman el clínker de cemento.

El quemado o calcinación del clínker de cemento Portland consiste en una serie de reacciones que suceden entre sólidos finamente divididos.

A temperaturas entre 1300 °C –1450 °C se forma una fase líquida, la cual se convierte en el medio a través del cual los óxidos de silicio, aluminio y hierro, se combinan para formar el clínker.

Las reacciones entre sólidos se caracterizan por ocurrir en la superficie de las partículas. La velocidad de la reacción depende del tamaño de la partícula, entre más pequeña sea más rápida es la reacción.

1.4.1 Control de calidad del Clínker

Parámetros a controlar en el clínker

- a) El Factor de Saturación de Cal (FSC)***
- b) Los módulos de Sílice y Alúmina***
- c) El contenido de Cal Libre***
- d) La composición química del clínker***
- e) El contenido de C_3S , C_2S , C_3A y C_4AF***

a) El Factor de Saturación de Cal

Cuanto más se aproxime a uno, mayor contenido de C_3S tendrá el clínker, valores superiores a uno indican un exceso de cal sin reaccionar.

b) Los módulos de Sílice y Alúmina

➤ **Módulo de Alúmina:**

Esta relación determina la composición de la fase líquida. Cuando la relación $A/F = 0.637$ sólo existe la fase C_4AF , y cuando $A/F > 0.64$ la fase líquida contiene tanto C_3A como C_4AF .

➤ **Módulo de Sílice:**

Es la relación entre la fase sólida y la fase líquida.

c) Contenido de Cal Libre

La formación del clínker ocurre por la combinación del óxido de calcio con los óxidos de silicio, aluminio y hierro, para formar Alita (C_3S), Belita (C_2S), aluminoferrita de calcio (C_4AF) y aluminato tricálcico (C_3A). Cuando todo el óxido de calcio haya reaccionado no habrá más óxido de calcio presente. Por lo tanto, si se mide la cantidad de óxido de calcio (Cal Libre) en el clínker, se tendrá una idea de cuánto óxido ha reaccionado y cuánto ha quedado sin reaccionar. Cuanto mayor sea el porcentaje de Cal Libre presente en el clínker, menor será el grado de reacción o conversión.

d) La Composición Química del Clínker

La harina cruda utilizada para producir clínker tiene como compuestos principales aquellos que proveen los 4 óxidos principales del clínker. La evaluación independiente de los efectos de la composición en la quemabilidad es difícil de juzgar debido a que:

- ◆ La harina cruda es un sistema multicomponente, y como tal no es fácil de entender al detalle.
- ◆ Los componentes se introducen en la forma de diferentes minerales, y no óxidos, variando su reactividad.

Tomando esto en consideración se acostumbra trabajar con parámetros de control que relacionan los 4 óxidos principales, (FSC, MA y MS), los cuales fueron definidos anteriormente. Los materiales que contienen los óxidos principales, presentan impurezas que, en principio, no son deseables. Algunos compuestos menores, así como sus efectos se presentan a continuación.

Compuesto	Efecto
◆ Óxido de Magnesio	Expansión a largo plazo
◆ Óxido de Manganeso	Menor resistencia a edades tempranas
◆ Óxido de estroncio	Liberación de CaO, por destrucción de C ₃ S
◆ Óxido de Cromo	Destrucción del C ₃ S en C ₂ S y CaO
◆ Compuestos Volátiles Pentóxido de Fósforo	Catalizador, descompone el C ₃ S formado
Alcalis (K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄)	Afectan el desarrollo de resistencia, así como la aparición de eflorescencias

e) El Clínker y sus Componentes

El Clínker esta compuesto por 4 fases las cuales son:

- *Silicato tricálcico*
- *Silicato dicálcico*
- *Aluminato tricálcico*
- *Alumino ferrito tetracálcico*

➤ *Silicato tricálcico, C₃S*

El C₃S recibe comúnmente el nombre de alita, la cual es la fase mayoritaria del clínker, se considera el principal responsable del desarrollo de las resistencias, por lo que se desea tener la mayor cantidad de C₃S.

La alita se descompone por debajo de los 1275 °C en C₂S y CaO, esta reacción es lenta por lo que el C₃S se puede presentar metaestable a temperatura ambiente. Se presenta en el clínker en cristales relativamente grandes y bien definidos, de apariencia pseudo-hexagonal.

El C₃S, obtenido a partir de óxidos puros, se identifica en una difracción por dos líneas simples a 1.761Å (2θ=51.88) y 1.485 Å(2θ=62.50).

➤ *Silicato dicálcico, C₂S*

El β-C₂S es el polimorfo usual en el clínker de cemento Portland. Los cristales de β-C₂S son relativamente grandes, tienen una forma típica redonda en atmósfera oxidante, pero cambia a una forma dendrítica (forma de dedos) en atmósfera reductora, El C₂S es identificado en una difracción por el par de líneas ubicadas en 2.448 Å (2θ=36.68) y 2.403 Å (2θ=37.40).

➤ Aluminato Tricálcico (C_3A), y Aluminio Ferrito Tetracálcico

Estos dos minerales constituyen la fase líquida donde se llevan a cabo las reacciones de combinación entre los óxidos principales de calcio, sílice, aluminio y hierro para la formación de la alita y belita.

La contribución a la resistencia de estos dos minerales es mas bien pequeña, aunque el C_3A en combinación con los otros silicatos incrementa la resistencia inicial del cemento.

El contenido de C_3S , C_2S , C_3A y C_4AF en el clínker puede ser calculado matemáticamente basándonos en el análisis químico de estos compuestos.

Este cálculo da un aproximado del contenido actual y por esta razón, a los componentes calculados de esta manera se les denomina compuestos potenciales de Bogue en honor al investigador que propuso la fórmula para hacerlo.

1.5 Cemento Portland

El cemento hidráulico se define como polvo mineral que forma con el agua una pasta capaz de adquirir rigidez rápidamente y endurecer progresivamente, tanto al contacto del agua como con el aire.

El cemento Portland es un cemento hidráulico, la definición dada por la ASTM, la cual dice que se obtiene de la pulverización del clínker y el cual consiste esencialmente de silicatos cálcicos anhidros, sin mas adición que una o más formas de sulfato de calcio (Yeso: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) intermezclado.

1.6 Introducción a los Residuos

Como ya se había mencionado anteriormente, las materias primas utilizadas en la producción del cemento son la caliza, arcilla y mineral de fierro, las cuales frecuentemente contienen pequeñas cantidades de sodio, potasio, cloro, azufre y trazas de metales pesados como plomo, cromo y arsénico, entre otros.

Sin embargo, existen otros materiales capaces de aportar el CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , necesarios para la formación del clínker. Estos materiales se conocen como materias primas alternas y por lo general son **Residuos** de procesos industriales que en su composición contienen los óxidos mencionados anteriormente y otros componentes, como pueden ser metales pesados.

La ventaja del proceso cementero de reusar residuos de otras industrias, ha sido ampliamente aprovechada en muchos países como una tecnología limpia para el tratamiento de los residuos, y a su vez, el uso de este tipo de materiales, ha generado grandes ahorros en costos de materias primas.

Por lo tanto es indispensable tener información a cerca de los diferentes residuos generados, su origen, peligrosidad, cantidad en la que se producen, etc.

1.7 Generación de Residuos

Las sociedades industrializadas generan una gran cantidad de residuos, tanto en el ámbito de producción como de servicios. Los residuos industriales se originan porque los procesos de fabricación no poseen rendimientos de producción del 100% con respecto a las materias primas y energía que utilizan.

Por ello, junto a productos con valor comercial, se generan paralelamente residuos sin valor económico en el contexto que son producidos y de las cuales su generador se quiere desprender al no poder encontrar una salida comercial o de uso propio, destinándolas en consecuencia al abandono.

Pero los residuos son dinámicos; lo que hoy es un residuo sin valor alguno, mañana puede ser una materia prima de un proceso productivo. En la figura I.1 se muestra una clasificación de los residuos sólidos generados en una sociedad industrial.

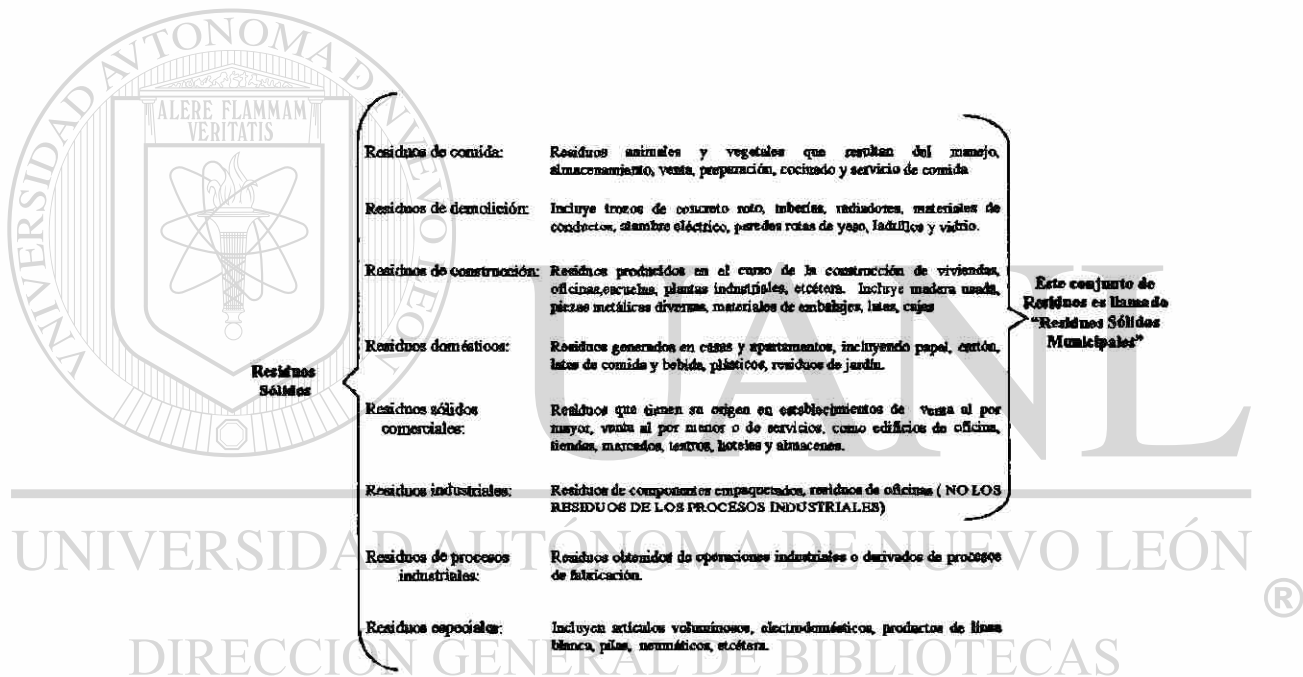


Figura I.1 Clasificación de los residuos según su procedencia

1.7.1 Operaciones y Procesos Unitarios, Clasificación de Residuos por su Estado Físico

La industria comprende múltiples actividades propias de cada rama particular y debe entenderse como un sistema complejo de procesos, que al operar utiliza innumerables materias primas y genera, en consecuencia, una gran variedad de residuos.

Las fuentes principales de estos residuos están en los procesos de separación, transformación y purificación que deben aplicarse a las corrientes de materiales.

Cualquier proceso de transformación, separación o purificación, puede ser dividido en lo que la ingeniería denomina operaciones unitarias. La caracterización de estas operaciones unitarias permite entender la generación de residuos de manera integrada a los procesos industriales.

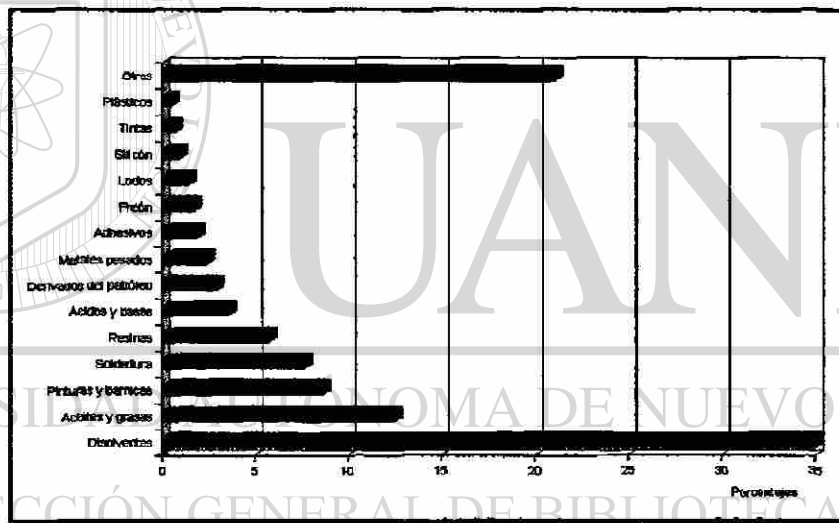
A continuación en la tabla I.1 se listan los principales procesos unitarios y el tipo de residuo que genera.

Tabla I.1 Principales procesos unitarios y el tipo de residuos que generan

Proceso Unitario	Residuo generado	Proceso Unitario	Residuo generado
Absorción	Lodos sedimentados Líquidos con componentes absorbidos	Evaporación	Los residuos se localizan en las purgas de limpieza y líquidos residuales
Adsorción	Lodos	Extracción	Lodos acumulados en el fondo del extractor.
Centrifugación	Sólidos o líquidos residuales	Filtración	Sólidos y líquidos residuales
Condensación	Líquidos residuales	Flotación	Sólidos residuales
Cristalización	Líquidos residuales	Fundición	Escoria y lodos
Decantación	Sólidos suspendidos que sedimentan como lodos	Intercambio iónico	Soluciones gastadas y lodos
Decapado	Líquidos residuales que contienen ácido sulfúrico y otras sustancias, sólidos disueltos así como lodos	Molienda	Sólidos separados Lodos por el lavado de los equipos
Destilación	Lodos y en algunos casos Breas en el fondo de las torres.	Presado	Líquidos residuales
Electrodeposición	Soluciones gastadas y lodos	Reacción	Catalizador gastado sedimentos y lodos líquidos residuales
Secado	Sólidos, lodos o líquidos residuales	Sedimentación	Sólidos o líquidos residuales
Tañido	Líquidos residuales y lodos	Tratamiento de Aguas	Lodos

1.7.2 Tipos de residuos generados

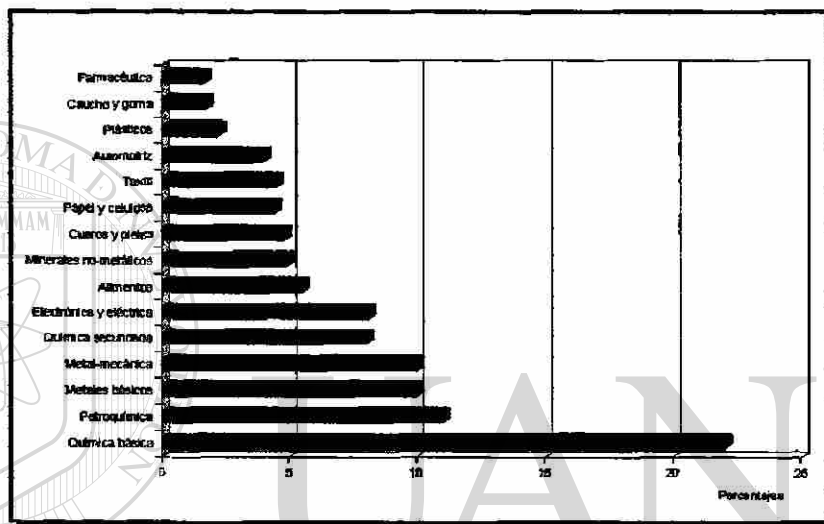
Según el tipo de residuo, los aceites y grasas conjuntamente con los disolventes, representan más del 45 % del total de los residuos que se generan en México. Las resinas, ácidos y bases representan el 10 % y los desechos de pinturas y barnices el 8%. En la gráfica siguiente se presentan los volúmenes totales de residuos peligrosos clasificados según su tipo, esto se puede observar en la gráfica I.1.



Fuente: Dirección General de Manejo de Residuos y Actividades Peligrosas, INE.

Gráfica I.1. Tipos de residuos generados
(Datos proporcionados por el Instituto Nacional de Ecología)

Las industrias derivadas de la Química Básica, secundaria y Petroquímica son las principales generadoras de residuos industriales, ya que aportan el 40 % del total. Les siguen las industrias metalmeccánica y metálica básica con el 10% y la industria eléctrica con el 8%. La clasificación por rama industrial y sus aportaciones de residuos peligrosos al total nacional se muestran en la gráfica I.2.



Fuente: Dirección General de Metales, Residuos y Actividades Peligrosas, INE

Gráfica I.2 Principales industrias generadoras de residuos

La problemática mayor dentro de la generación de residuos es la toxicidad de los mismos, se ha comprobado que tan sólo los residuos municipales contienen en muchas ocasiones residuos peligrosos debido a su alta toxicidad. En la Tabla I.2 se presentan los componentes tóxicos más comunes presentes en los residuos municipales y los efectos que causa sobre la salud.

Tabla 1.2 Componentes tóxicos más comunes en los residuos Municipales y los efectos que causan.

Sustancias	Fuentes	Efectos a la Salud
Cadmio	Baterías, tintas y pinturas	Carcinógenos, efectos reproductivos adversos
Piomo	Baterías, barnices, tinte para cabello, selladores	Neurotoxinas, efectos reproductivos
Mercurio	Baterías, pinturas, lámparas fluorescentes	Ecotoxinas, neurotoxinas, efectos reproductivos
Cloruro de metileno	Pinturas, maquillajes, adhesivos, pesticidas	Carcinógenos
Metil-Etil-Cetona	Tiner, adhesivos, ceras, limpiadores	Neurotoxinas, efectos reproductivos
Percloroetileno	Limpiadores de alfombras, removedores de manchas	Carcinógenos, ecotoxinas, efectos reproductivos
Fenol	Adhesivos	Ecotoxinas, efectos negativos en el desarrollo mental
Tolueno	Pinturas, esmaltes de uñas, adhesivos	Ecotoxinas, mutaciones, efectos reproductivos
Cloruro de vinilo	Plásticos, ropa	Carcinógenos, mutaciones, efectos reproductivos

1.7.3 Jerarquía para el Manejo de Residuos

La escala de prioridades para el control de los residuos peligrosos, se ejemplifica en la figura 1.2.

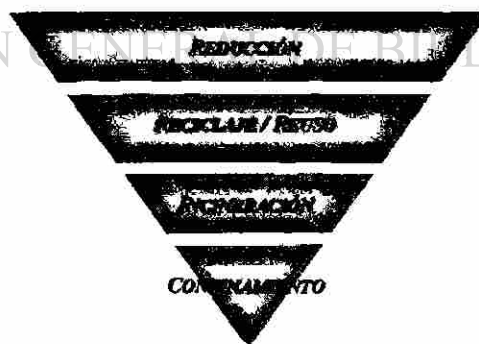


Figura 1.2 Jerarquía para el manejo de residuos

- ✓ **Prevención:** la prevención de la generación de residuos es una opción en nuevas industrias o en el rediseño de procesos.
- ✓ **Reducción:** La reducción de la generación se alcanza normalmente por dos vías: o bien se utilizan materias primas e insumos más puros y adecuados que generen menos desechos, o se instalan sistemas de control de producción que reduzcan los desperdicios innecesarios.
- ✓ **Reciclaje:** Gracias al reciclaje de ciertos materiales contenidos en los residuos, es posible absorber por lo menos una parte de estos costos a través de la valoración de subproductos. En muchos casos es posible la reutilización interna de residuos que, después de pasar por un proceso de purificación, puede utilizarse como materias primas.
- ✓ **Tratamiento:** Los tratamientos físico-químicos de residuos peligrosos, incluyendo la destrucción térmica, son otra posibilidad para reducir la cantidad de materiales contaminados para los cuales no es viable aplicar las soluciones antes descritas.
- ✓ **Confinamiento:** Finalmente, la solución más simple y frecuentemente más económica, es la instrumentación de confinamientos controlados, los cuales representan una alternativa para disponer las cenizas de los incineradores, los materiales de otros sistemas de tratamiento, así como algunos residuos que no tienen ninguna posibilidad de reciclaje.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Las regulaciones ambientales mexicanas para los residuos peligrosos y no peligrosos se presentan en el apéndice II.

1.7.4 Tecnologías del Tratamiento de Residuos

Las principales tecnologías para el tratamiento de residuos, se presentan en la Figura I.3.

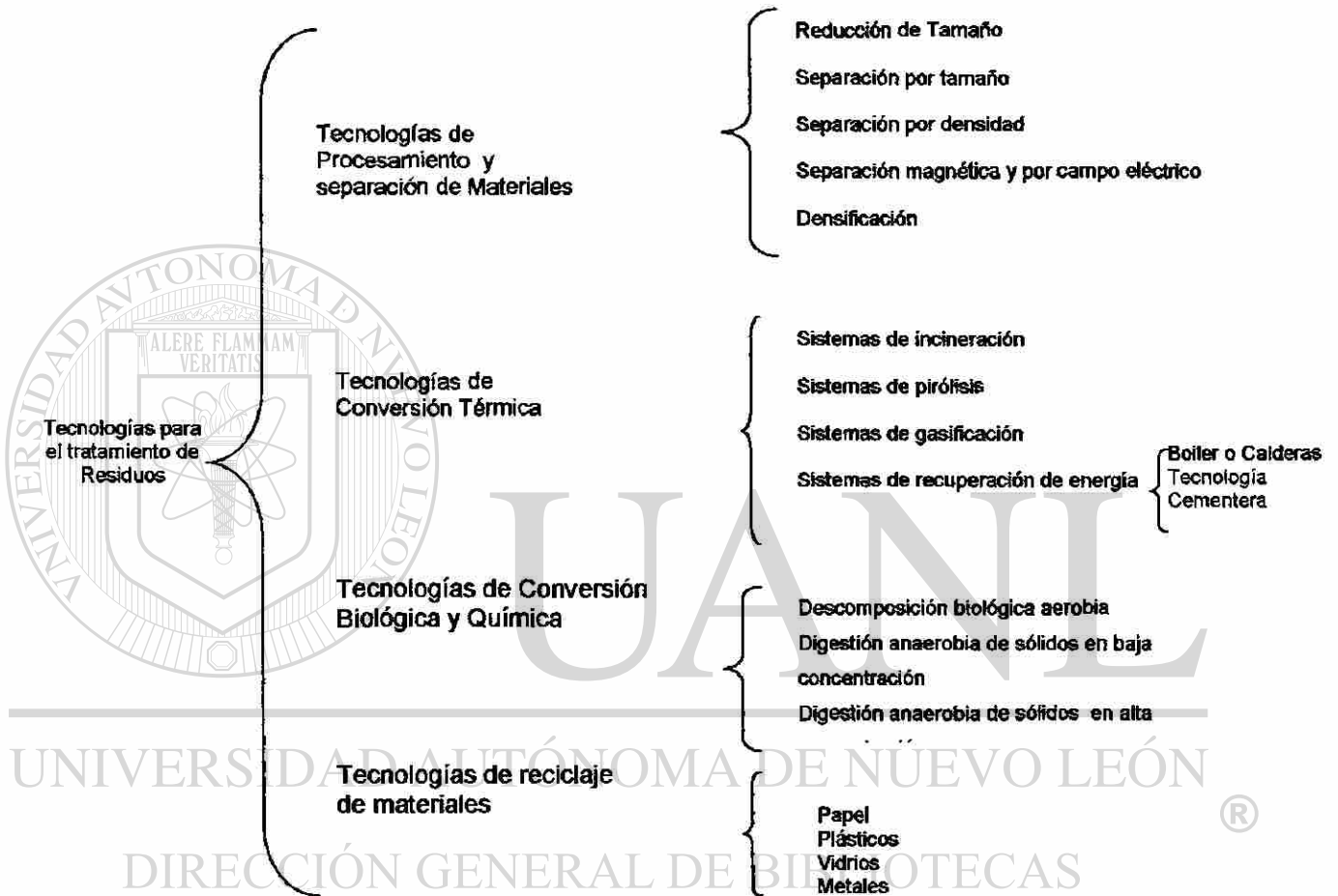


Figura I.3. Tecnologías actuales para el tratamiento de Residuos

Existen algunas tecnologías completamente establecidas para el tratamiento de los residuos, como las tecnologías de reciclaje o las de conversión biológica y química. Actualmente, los desarrollos tecnológicos se han enfocado en la recuperación de la energía y la utilización de los residuos en los procesos de incineración. Nada ajena a los anterior, la industria cementera puede incorporar a su tecnología la utilización de residuos como parte de su materia prima.

1.8 La Tecnología Cementera Como Alternativa para el uso de Residuos

La industria cementera forma parte de las tecnologías de conversión térmica para el tratamiento de residuos tanto peligrosos como no peligrosos. Esto se debe a las altas temperaturas de operación (1450 °C) de los hornos de cemento.

Las altas temperaturas y el tiempo en que se lleva a cabo el proceso para la producción del clínker, aseguran la descomposición de los componentes orgánicos presentes en los combustibles y la reducción a cenizas de los compuestos inorgánicos.

Las cenizas generadas en el horno de cemento por los componentes inorgánicos de los residuos, son integradas en el clínker, mientras que las cenizas generadas por los incineradores son residuos que deben ser confinados.

1.8.1 Descripción del Proceso de Fabricación de Cemento como Tecnología para el Reuso de Residuos

⇒ **Descripción del proceso de fabricación de Cemento y Concreto**

En la figura 1.4 Se presenta el diagrama del proceso de fabricación del cemento.

Para producir cemento Portland es necesario calcinar los componentes principales de la arcilla, caliza y mineral de hierro, a una temperatura de 1450°C, para transformarlos en los óxidos (Al₂O₃, CaO y Fe₂O₃).

A la mezcla de materias primas se le llama **Harina Cruda**, la cual es molida a una finura deseada. Ésta es alimentada a los precalentadores donde se evapora el agua y se desprende el CO₂ (Deshidratación y Descarbonatación). Las temperaturas alcanzadas en esta etapa son de entre 500-900 °C.

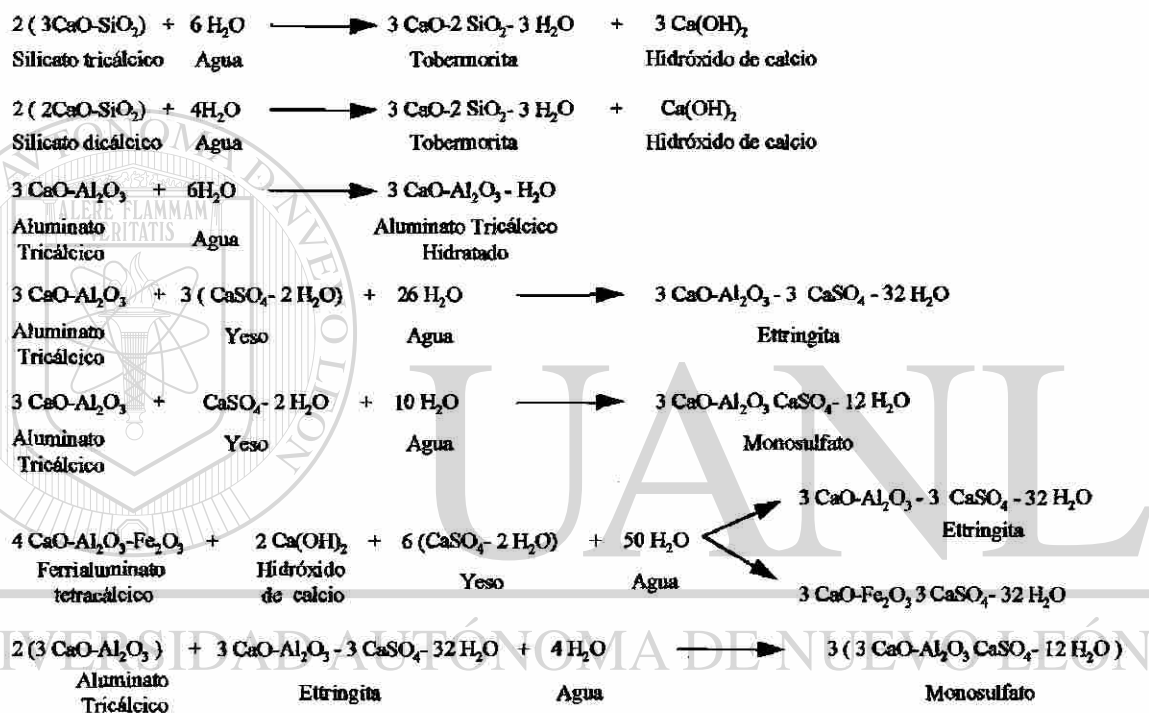
En la etapa de calcinación de la harina cruda, se producen las siguientes reacciones:



El clínker producido se mezcla con yeso y se muele para obtener el producto final que es el Cemento.

El cemento se mezcla con arena, grava y agua para formar concreto.

Las reacciones que ocurren durante la hidratación del cemento Portland son:



Como ya se mencionó, debido a las altas temperaturas alcanzadas por los hornos de cemento, es posible el manejo de residuos, utilizándolos ya sea como aditivos o como materias primas.

En la Figura I.5. Se presentan algunos de los residuos que se pueden utilizar en la industria del cemento.

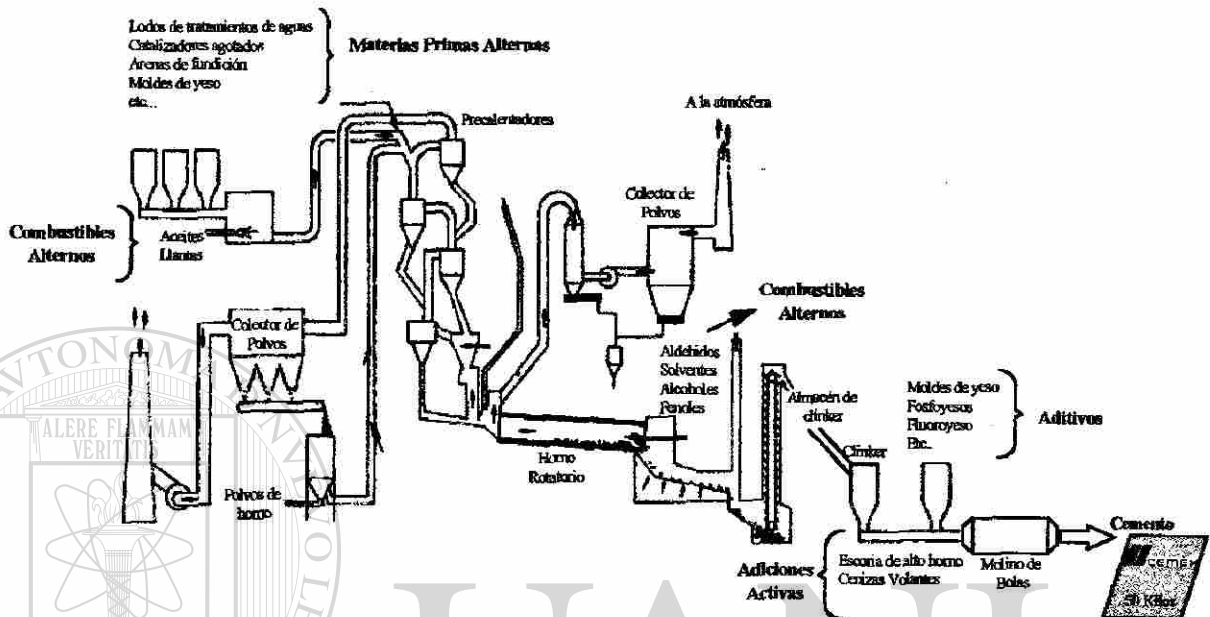


Figura I.5 Residuos que pueden usarse en el proceso cementero

1.8.2 Procesos Industriales donde se Generan los Residuos Utilizados.

Uno de los objetivos de este trabajo es el de analizar el efecto que tienen dos residuos industriales en el clínker y en el cemento.

Estos residuos un Subproducto del Tratamiento de Catalizadores y un Subproducto de la Fundición del Aluminio.

1.8.3 Mecanismos de Inmovilización de Metales Pesados en el Clínker y Cemento.

Al utilizar las matrices de clínker y cemento para inmovilizar o estabilizar residuos, se contribuye a solucionar el problema de protección al ambiente.

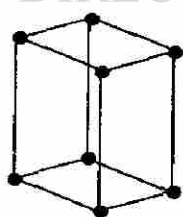
Los mecanismos de inmovilización de residuos en la industria cementera son los siguientes:

- a) *Fijación de elementos en el clínker*
- b) *Fijación de elementos en la estructura de los productos de hidratación del cemento (tobermorita).*

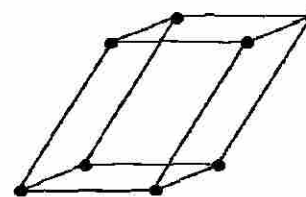
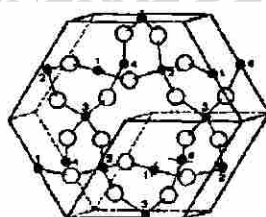
Enseguida se describe cada uno de estos mecanismos.

a) *Inmovilización en clínker*

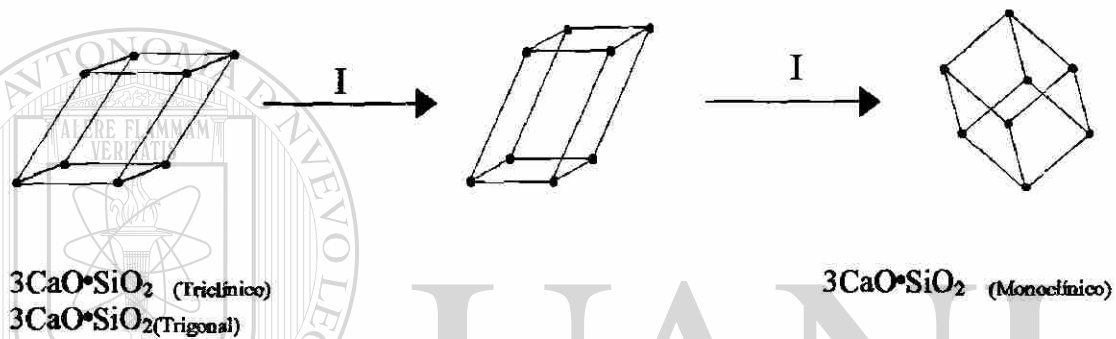
En el proceso de inmovilización en el clínker, el metal pesado queda atrapado en la estructura cristalina de los compuestos anhidros. Este mecanismo se representa en el siguiente esquema:



+



El ejemplo de este mecanismo se puede ver con el Silicato Tricálcico (C_3S), que partiendo de Carbonato de Calcio ($CaCO_3$) y óxido de silicio (SiO_2) puros, presenta una estructura triclínica, pero al ir aumentando el contenido de impurezas (I), su estructura cambia de triclínica a monoclínica e incluso a trigonal [Referencia tesis carlos].



Las modificaciones que pueden sufrir los parámetros de celda del C_3S , al aumentar la cantidad de impurezas en la estructura, se presentan en la tabla

I. 3

Tabla I.3 Modificación del parámetro de celda del C_3S

Simetría	Parámetros de la celda unitaria			C_3S puro
	a_0	b_0	c_0	
T_1	2.440	1.421	2.510	C_3S puro
T_2	2.453	1.427	2.530	C_3S puro
T_3	2.463	1.429	2.541	Alita
M_1	1.233	0.714	2.542	Alita
M_2	1.233	0.714	2.544	Alita
M_3	1.237	0.712	2.544	
R	1.283	0.715	2.556	

T =Triclínico; M =Monoclínico; R =Romboédrico (trigonal)

Aumento de impurezas

El mecanismo de fijación de elementos está relacionado directamente con la formación de soluciones sólidas de las fases principales del clínker.

En la figura I.6. Se muestra el mecanismo de formación de soluciones sólidas y sus ejemplos.

MECANISMOS DE FORMACIÓN DE SOLUCIONES SÓLIDAS

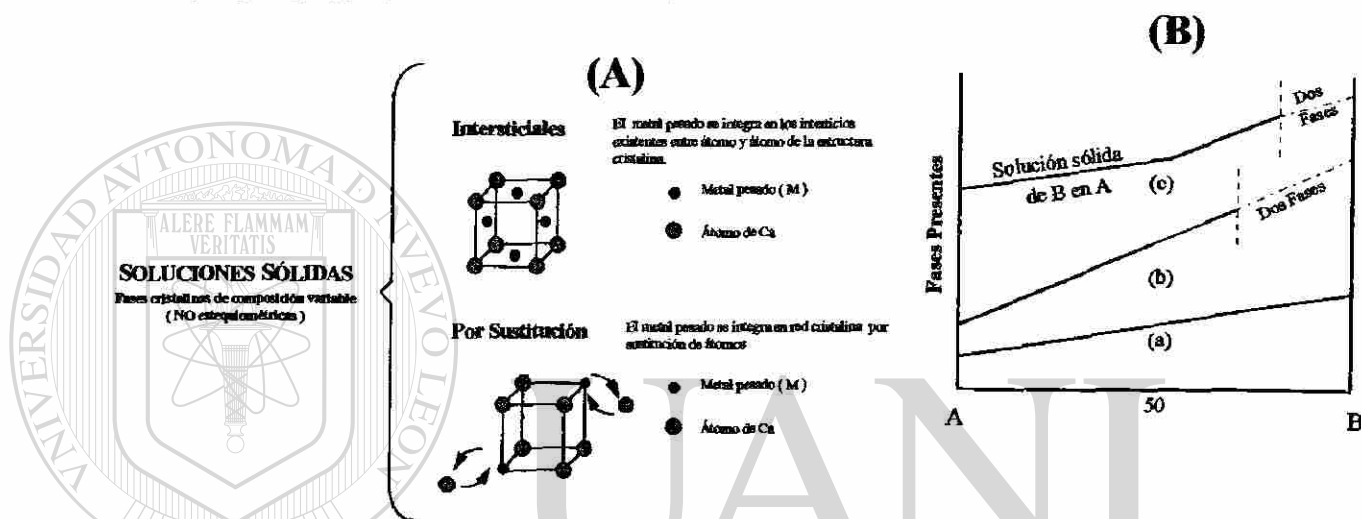


Figura I. 6 (A) Mecanismos de formación de soluciones sólidas; (B) Ejemplos de formación de soluciones sólidas, (a) continua, (b) con límite de B=70% y (c) con límite de B=80%.

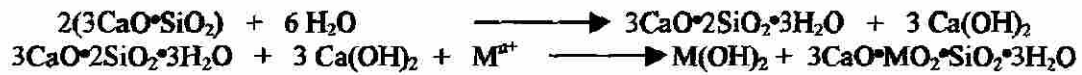
Así muchos metales pesados pueden quedar atrapados, de forma similar que en un vidrio o material cerámico.

b) Inmovilización en el Cemento

En este mecanismo el metal pesado queda atrapado en los productos de hidratación del cemento.

El metal se integra a la estructura de la tobermorita principalmente, ya que la tobermorita representa el 90% del cemento hidratado.

Este mecanismo se representa a continuación:



donde:

M^{n+} = iones de metal pesado

$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ = gel de tobermorita

La mejor alternativa para fijar un metal pesado, es la inmovilización en clínker, debido a que si por alguna razón el metal llegara a salir de la estructura de los silicatos, puede quedar atrapados en los compuestos hidratados del cemento.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Capítulo II

Objetivos

II. OBJETIVOS:

II.1 Sustituir los silicoaluminatos aportados por materiales arcillosos, por 3 correctores aluminosos y un corrector de sílice.

II.2 Comparar el efecto de los residuos con respecto a la Bauxita natural en el clínker.

II.3 Utilización del mejor corrector en un sistema diferente y optimización del mismo como aditivo.

II.4 Efecto de los metales pesados en el clínker y cemento, y comprobar la capacidad de la tecnología cementera para introducir residuos



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Capítulo III

Experimental

III.-EXPERIMENTAL

III.1.- Metodología de Pretratamiento de Correctores

Aluminosos y Materias Primas

Para la metodología de caracterización de materias primas y aditivos se comenzó por un pretratamiento de éstas, para después pasar a caracterizarlas.

A) Pretratamiento de Materias Primas y Residuos

El pretratamiento de las materias primas y residuos constó de las siguientes operaciones:

- ✓ **Trituración:** La materia prima se trituró para reducir el tamaño de partícula, esto se realizó en una trituradora de quijada MINE and SMELTER modelo 2889-1676.
- ✓ **Secado:** Los materiales fueron secados en una estufa a una temperatura de 100°C durante 5 hr.
- ✓ **Cuarteado:** De la materia que ya esta seca se toma una muestra, la cual debe ser representativa, para esto se utiliza un cuarteador por donde se hace pasar todo el material y quedando 2 partes, de las cuales se tomó sólo una y se realizó el procedimiento ya descrito hasta obtener la cantidad deseada.

- ✓ **Pulverizado:** Para obtener un tamaño de partícula más pequeño se utilizó un pulverizador REVULAND modelo 12143-XX1411.

B) Metodología de Caracterización de las Materias Primas Tradicionales y Correctores de Aluminio.

La caracterización se dividió de la siguiente forma Fig. III.1

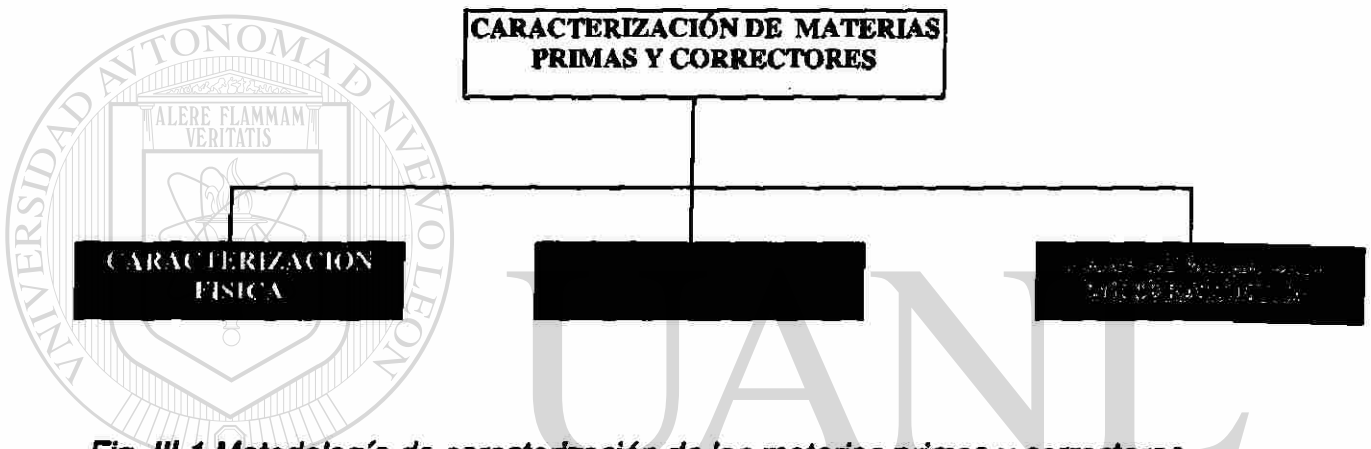


Fig. III.1 Metodología de caracterización de las materias primas y correctores.

B1) Caracterización Física

Se determinó el % de humedad, la densidad, el peso volumétrico, la finura inicial en malla -200 y en malla -325, y finura final en malla -200, granulometría.

B2) Caracterización Química

Fluorescencia de Rayos-X

En la realización del análisis químico de los materiales utilizados, se prepararon pastillas en polvo de caliza y arcilla.

Para el mineral de hierro y correctores fueron preparadas pastillas de vidrio para cada uno de ellos, esto se debió a que por medio de la pastilla fundida se elimina el efecto de la matriz mineralógica, para que estas pastillas fueran analizadas por fluorescencia de rayos-X bajo curvas de calibración, estas curvas fueron hechas con estándares sintéticos los cuales también se hicieron por medio del método de la pastilla fundida.

Ya que se tuvieron las pastillas éstas fueron analizadas por fluorescencia de Rayos-X en un equipo marca Diano, utilizando estándares internacionales pertenecientes al laboratorio central de CEMEX.



Fig.III.2 Espectrometro de Fluorescencia de Rayos-X, marca Diano.

Para los correctores se realizó un tratamiento especial de lavar las muestras con agua bidestilada, para determinar la cantidad de Cloruro que contenía cada aditivo.

Igualmente se determinó la cantidad de Fluoruros presentes en los aditivos, esta determinación se llevó a cabo por medio de un potenciómetro marca Metrohm, el cual se muestra en la Figura III.3.



Figura III.3 Potenciómetro Metrohm

C) Análisis de Metales por ICP

Para esta técnica se prepararon muestras mediante digestión bajo el procedimiento de la EPA 3051 en un horno de microondas, la solución obtenida se analizó por el método EPA 200.7 en un equipo de ICP (Ver Figura III.4).



Fig.III.4. Espectrofotómetro de Emisión (ICP)

D) Caracterización Mineralógica

La caracterización mineralógica se realizó por difracción de rayos-x, colocando las muestras en un portamuestras de acero, y analizándolas en un difractómetro Siemens D-5000 (Para los correctores) y en un difractómetro Rigaku Miniflex (Figura III.5) (para las materias primas), en los dos se utilizó la intensidad característica cobre. $K\alpha_1$.

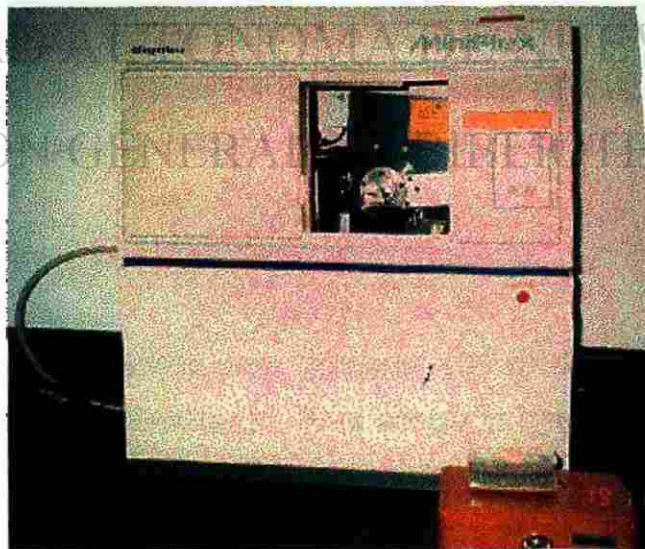


Fig.III.5 Difractómetro de rayos-x marca, Rigaku

III.2 Diseño y Sinterización de Harinas Crudas

Después de que se caracterizaron las materias primas y los correctores, se procedió a hacer diferentes diseños de harinas crudas, en donde se sustituyó de las materias primas tradicionales a la arcilla por cada uno de los correctores aluminosos, y un corrector de silicio (Arena) para tener un equilibrio en las proporciones.

Teniendo así 6 diferentes proporcionamientos con los siguientes materiales: caliza alta, caliza baja, arena, mineral de hierro y correctores; tratando, que los productos de reacción que se obtuvieron, fueran lo más similar a los productos de la sinterización de una harina cruda Tradicional preparada en el laboratorio con caliza, arcilla y mineral de hierro y a una harina cruda industrial que proviene de la planta.

Una vez elegido los módulos con los que se trabajaría, se realizaron diseños teóricos de harinas crudas en base a los análisis químicos de las materias primas, y con ayuda de la hoja de cálculo MEZMAT.XLS, se determinaron los proporcionamientos necesarios de las materias primas, así como el análisis que debería tener el clínker correspondiente a cada harina.

Para hacer las mezclas el procedimiento es el siguiente:

Se hicieron proporcionamientos para preparar 100 gr de cada una de las harinas crudas y se homogeneizaron. Para asegurar que las harinas crudas tienen las especificaciones deseadas se realizaron análisis químicos por Fluorescencia de Rayos-X. El diseño de las harinas crudas se presenta en la tabla III.1

Tabla III.1 Diseño de harinas crudas

No	Diseños de harinas crudas
1	Harina cruda industrial compuesta por (caliza, arcilla y mineral de fierro)
2	Harina cruda preparada con caliza, arcilla y mineral de fierro
3	Harina cruda preparada con Subproducto de la Fundición de Aluminio, caliza, arena y mineral de fierro
4	Harina cruda preparada con Bauxita Natural, caliza, arena y mineral de fierro
5	Harina cruda preparada con Subproducto del Tratamiento de Catalizadores, caliza, arena y mineral de fierro

Nota: Para preparar cada harina se utilizan dos diferentes calizas (caliza sílice baja y caliza Sílice alta, con lo que se tendrá un total de ocho harinas crudas.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Los módulos que inicialmente fueron propuestos son: módulo de silicio (MS)=2.56, módulo de alúmina (MA)=1.17 y el factor de saturación de cal (FSC)=95.1, para obtener una cantidad de fases de $C_3S=66$ y $C_3A=5$ presentes en dicho clínker, que son los parámetros a controlar.

En la Figura III.6 se puede ver el esquema que demuestra como se llegó a hacer los diferentes diseños de Harinas Crudas.

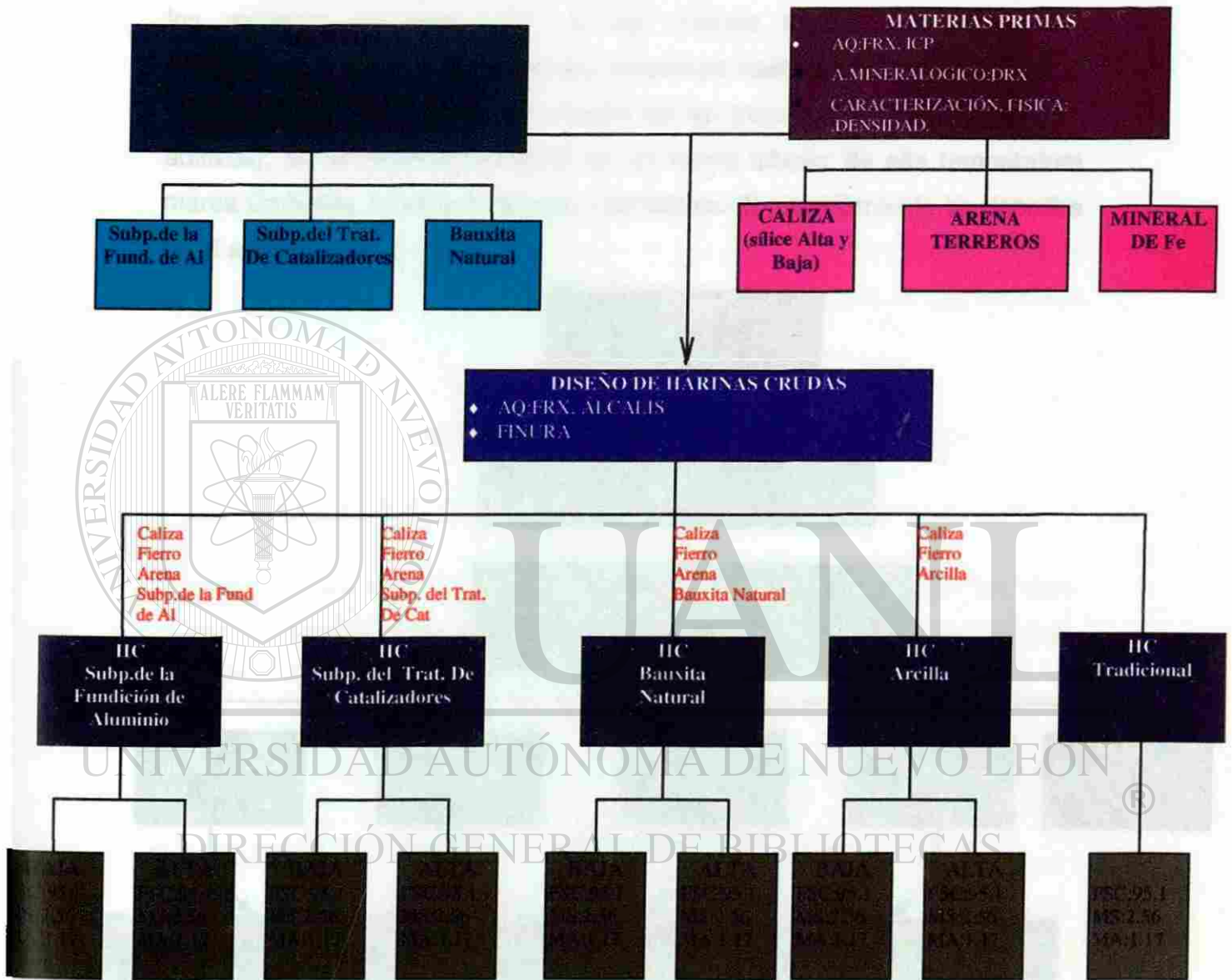


Fig. III.6 Esquema del diseño de harinas crudas

Las harinas crudas hechas con los proporcionamientos antes mencionados fueron sinterizadas a 1450 °C, para después analizarlas por medio de Fluorescencia de Rayos -X. Pero los análisis del clínker no nos dieron los resultados esperados, por lo que de nuevo se hicieron los diseños de las

harinas crudas. Debido a que era difícil lograr obtener los Módulos y las fases propuestas, se tomó la decisión de controlar sólo las fases, por lo que los módulos en cada una de las harinas fueron diferentes. Este procedimiento se hizo en repetidas ocasiones hasta obtener los resultados requeridos. Ya que se tiene el diseño de las mezclas (harinas crudas con aditivos), se procedió a sinterizar en un horno tubular de alta temperatura marca Carbolite, modelo 4331 Lab-Instrumens. El procedimiento se describe en el esquema de la Fig. III.7.

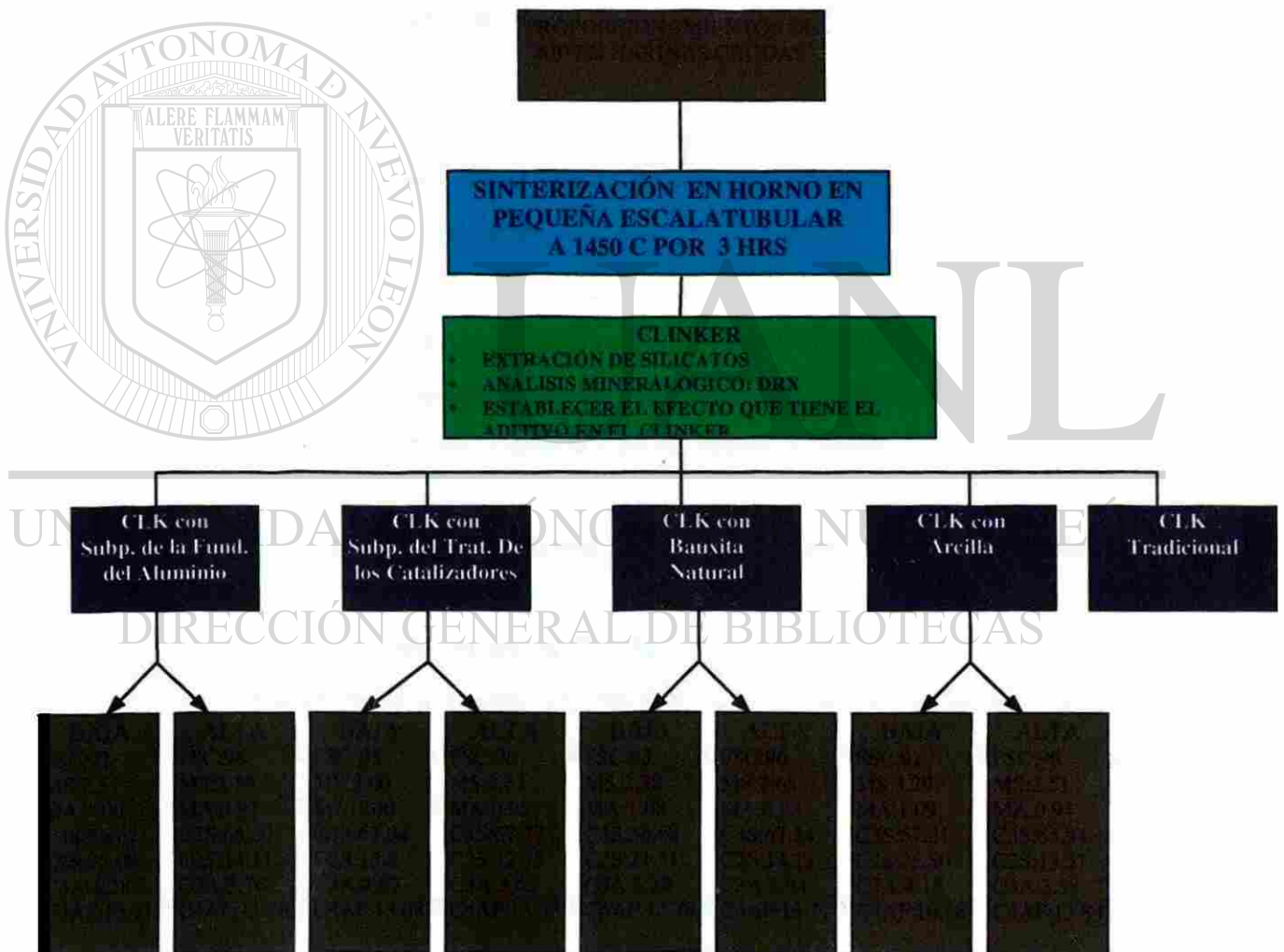


Figura III.7 Esquema de clinker a pequeña escala

El tipo de enfriamiento que se utilizó es un enfriamiento rápido de una temperatura de 1450 °C a una temperatura de 20 °C.

A estos clinker se les determinó el % de cal Libre, el análisis por Fluorescencia de rayos- X y por Difracción de Rayos-X.

Se determinó en el clínker el % de Cal Libre (bajo la Norma C-114 ASTM), para ver cual de los correctores tenía el mejor efecto mineralizante sobre el clínker, siendo el Subproducto de la Fundición del Aluminio el que presentó un % de Cal Libre menor.

III.3 Metodología Para Optimizar El Subproducto De La Fundición Del Aluminio.

Ya que se determinó que el Subproducto de la Fundición del Aluminio presenta un poder mineralizante en los clinker anteriores, se decidió utilizarlo como aditivo y como corrector en un sistema diferente.

III.3.1 Subproducto de la Fundición de Aluminio utilizado como Aditivo.

Para utilizar el Subproducto de la Fundición del aluminio como aditivo, se pidió a la planta Harina Cruda Tradicional, a esta harina se le agregaron diferentes porcentajes de Subproducto de la Fundición del aluminio, estos porcentajes van de 0.1% a 1.0%.

Con las 10 harinas crudas se homogeneizaron y se prepararon 2 pastillas con 15 gramos de muestra cada una, las cuales fueron clinkerizadas a 1450 °C en un horno Tubular de laboratorio.

A los 10 clínkeres obtenidos se les determinó el % de Cal Libre, para ver cual es el efecto del aditivo en el clínker, y determinar cual es el porcentaje óptimo de aditivo que se puede agregar a la harina cruda.

III.3.2 Subproducto de la Fundición del Aluminio Utilizado como Corrector

Para utilizar el Subproducto de la Fundición del Aluminio como corrector, primero se realizaron los análisis para las Materias primas, los cuales consisten en:

- ◆ Análisis Químico (Fluorescencia de rayos- X)
- ◆ Análisis Mineralógico (Difracción de rayos-X)
- ◆ Análisis Físico

La harina cruda de esta planta esta constituida por: Caliza, Traquita, Caliza Nenes, Arcilla Aluminosa y Mineral de Fierro. Se diseñaron 4 harinas crudas, las cuales se presentan en la tabla III.2.

Tabla III.2 Diseños de harinas crudas

Tipo de Harina Cruda	Materias primas
Harina Cruda Traquita –Arcilla	Caliza, Traquita, Arcilla Aluminosa y Mineral de Fierro
Harina Cruda Traquita-Subp. de la Fund. de Al	Caliza, Traquita, Subp.de la Fund de Al y Mineral de Fierro
Harina Cruda Caliza Nenes-Arcilla	Caliza, Caliza Nenes, Arcilla Aluminosa, Mineral de Fierro
Harina Cruda Caliza Nenes-Subp. de la Fund. de Al	Caliza, Caliza Nenes, Subp. de la Fund de Al y Mineral de Fierro

Nota: Las harinas crudas que contienen arcilla aluminosa, son usadas como referencia contra las que contienen el Subproducto de la Fundición del aluminio.

Los objetivos de diseñar estas harinas crudas son dos: Primero el de sustituir la arcilla aluminosa por el Subproducto de la Fundición del aluminio y el segundo es el de hacer una harina cruda con 4 materias primas en lugar de 5 materias primas que normalmente usa la planta. Estas harinas crudas son analizadas por fluorescencia de rayos -X.

Después se sinterizaron las harinas crudas a una temperatura de 1450 °C en un horno tubular de laboratorio.

Los parámetros a controlar en los clinkerés producidos con estas harinas crudas fueron: C3S entre 70% y 77%, C3A entre 4% y 5%.

III.3.3 Caracterización de los Clinkeres Producidos en el Laboratorio

La caracterización de todos los clinkerés (clinkerés con Caliza alta, caliza baja y los clinkerés con el Subproducto de la Fundición de aluminio como corrector y como aditivo), se realizó por Fluorescencia de rayos-X, Difracción de rayos- X en polvos, y determinación de % de Cal Libre por Vía Húmeda.

III.4 Clinkerización en un Horno Semi-industrial de las Harinas Crudas que Contienen el Subproducto de la Fundición de Aluminio como Aditivo y como Corrector

La harina cruda con el % de aditivo óptimo, las 2 harinas que contienen el Subproducto de la Fundición de Aluminio como corrector y las 2 harinas diseñadas como referencia, fueron clinkerizadas en un horno Semi-industrial.

Se hicieron 7 kilos de cada harina cruda, las cuales se mezclaron con agua para poder hacer pequeños pedazos de mezcla (Comúnmente llamados churros). Los churros se dejaron secando durante 12 horas a 100°C para eliminar el agua y dejar sólo las mezclas compactadas.

En el horno de gas semi-industrial se quemaron las harinas crudas a una temperatura de 1450 °C, utilizando aire para enfriar el clinker que aun se encuentra en el horno y haciendo un enfriamiento rápido a temperatura ambiente.

En la figura III.8. Se puede observar el clinker al sacarlo del horno semi-industrial.

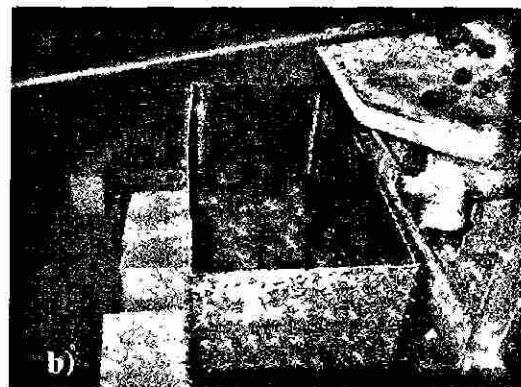
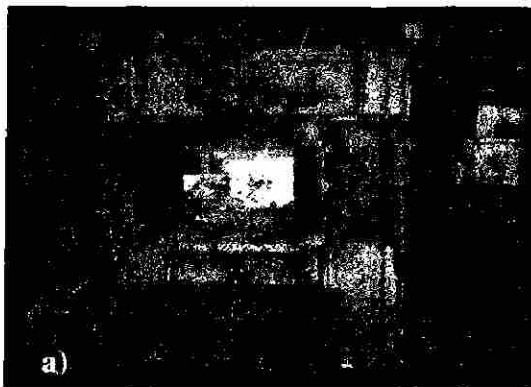


Figura III.8 a) Horno Semi-industrial, b) Clinker sinterizado a 1450 C y enfriado rápidamente

III.4.1 Metodología de caracterización de los clinker Tradicional y con Subproducto de la Fundición de Aluminio.

La metodología utilizada para la caracterización del clinker industrial y de los clinker con aditivos y arcilla, que fueron reproducidos a pequeña y grande escala, se presenta en la tabla III.3

Tabla III.3 Metodología de caracterización de los clinker

Análisis Químico	➤ Fue realizado por Fluorescencia de Rayos X, utilizando pastillas en polvo
Determinación de Cal libre	➤ Realizado por vía húmeda (NORMA C-114 ASTM)
Análisis Mineralógico por Microscopía Óptica	➤ Se realizó por mediante el método de sección pulida y las pastillas se analizaron en un microscopio de luz polarizada, modelo Ortoplan-Pol, Marca Leitz.
Análisis Mineralógico	➤ Se realizó la DRX en polvos para clinker, fase líquida y las fases de Silicatos.

III.4.2 Metodología para la caracterización de los metales pesados en el clinker y cemento.

a) Análisis de Metales por ICP

Para esta técnica se prepararon muestras mediante digestión bajo el procedimiento de la EPA 3051 en un horno de microondas, la solución obtenida se analizó por el método EPA 200.7 en un equipo de ICP (Ver Figura III.4).

b) Análisis de lixiviación

Se realizó la lixiviación de los clínkeres en el equipo de ICP antes mencionado.

Las formulas utilizadas para determinar el % de volatilización, % de fijación en la matriz del clínker, % de fijación en las fases del clínker y factor de selectividad en las fases del clínker se presenta a continuación.

A) % de volatilización de los metales

$$\% \text{ Volatilización} = 100 - (100 \times (\text{Cantidad de metal real en el Clk} / \text{Cantidad teórica de metal en el clk}))$$

B) % de volatilización en la matriz del clínker

$$\% \text{ de Fijación del metal en la matriz de clínker} = 100 \times (\text{cantidad de lixiviado en el clk} / \text{Cantidad de metal en el clk})$$

C) % de fijación en las fases del clínker

$$\% \text{ fijación del Metal en la fase Aluminatos} = (\% \text{ de fase líquida} / 100) \times \text{Cantidad de metal en Aluminatos}$$

$$\% \text{ Fijación del Metal en los Silicatos} = 100 - \% \text{ de Fijación del metal en la fase aluminatos}$$

D) Factor de selectividad del metal en las fases del clinker

$$\text{Factor de Selectividad en las fases del clinker} = \frac{\text{Cantidad de Metales en las fases aluminatos} \times \text{Cantidad de fase líquida}}{\text{Cantidad de Metales en el clinker} \times \text{Cantidad de fase líquida}}$$

- ◆ Si el factor de selectividad es = 1, la selectividad es hacia silicatos y aluminatos
- ◆ Si el factor de selectividad es <1, la selectividad es hacia los silicatos
- ◆ Si el factor de selectividad es >1, la selectividad es hacia los aluminatos

III.5 Pruebas Físicas realizadas a los Cementos

Los métodos que fueron utilizados para la realización de pruebas físicas son los siguientes:

- ⇒ Determinación de los tiempos de fraguado de cementos (método Vicat) NMX-C-059.
- ⇒ Resistencias a la compresión NMX-C-061.
- ⇒ Método de Prueba para determinar la Consistencia Normal de Cementos Hidráulicos. NOM-C-57-1967
- ⇒ Determinar la Finura de Cementantes Hidráulicos (Método de permeabilidad al aire). NOM-C-56-1978
- ⇒ Método de Prueba para la determinación de la Finura de Cementantes Hidráulicos mediante tamiz No.130M. o tamiz U.S.No.325

Esquema de cementos. Ver Fig.III.9

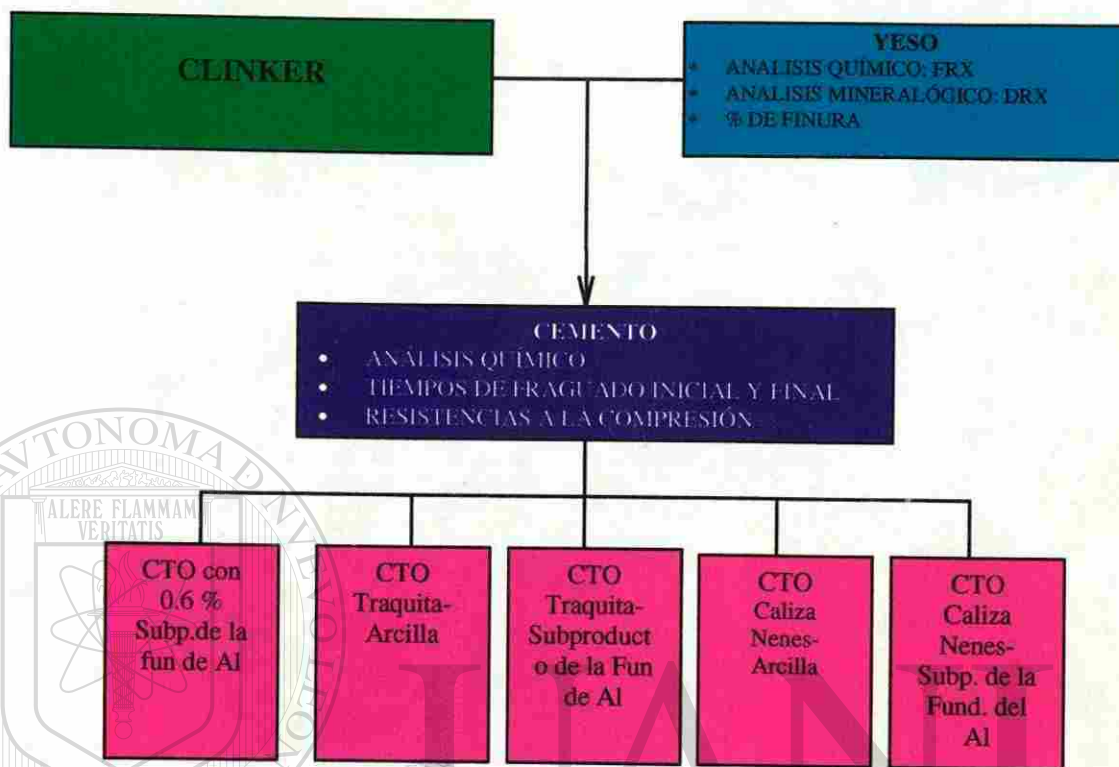


Figura III.9 Esquema de la preparación del cemento

Capítulo IV

Conclusiones

VI.- Conclusiones

Del trabajo realizado en este estudio se puede concluir lo siguiente:

- ◆ Normalmente no se puede sustituir una arcilla por un corrector de aluminio y un corrector de silicio, debido a que este sistema no es rentable.
- ◆ Pero en este estudio se obtuvo un sistema que sustituye a la arcilla por un corrector de silicio (arena) y un corrector de aluminio (subproducto de la fundición de aluminio), que no sólo es capaz de igualar las propiedades establecidas por un sistema Tradicional (Caliza, Arcilla y Mineral de fierro) sino que las supera, mejorando la sinterización de la harina cruda. Este efecto se debe a la composición química del corrector y principalmente a la composición mineralógica del Subproducto de la fundición del aluminio que presenta fases fundentes como anorthita, CaF_2 y fases de zinc y cobre, que hacen que actúe como un mineralizante, disminuyendo la temperatura de formación de la fase líquida.

-
- ◆ Se recomienda utilizar el Subproducto de la fundición del aluminio como aditivo porque con una pequeña cantidad mejora la sinterización de la harina cruda, genera un clínker mas reactivo y aumenta las resistencias en el cemento disminuyendo el costo del mismo.

- ◆ La cantidad de metales pesados en el clínker con Subproducto de la fundición del aluminio incrementa pero **no lixivía**, por lo que se propone que dichos metales se integran en la red cristalina del clínker, siguiendo un mecanismo de formación de soluciones sólidas.

- ◆ El estudio de selectividad de los metales pesados realizados en este trabajo demuestra que se integran a las fases de aluminatos y/o silicatos.

1020130155

- ◆ En el presente trabajo se confirma una vez más que la industria cementera representa una tecnología para el manejo tanto de residuos peligrosos como no peligrosos, la principal razón es la elevada temperatura de operación de los hornos y el tiempo de residencia en ellos, asegurando la total descomposición de los componentes orgánicos e inorgánicos.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Capítulo V

Bibliografía

Capítulo V

Bibliografía

V.- Bibliografía

1. George Tchobanoglous, Hilary Theisen, Samuel A. Vigil. "Gestión Integral de Residuos Sólidos", Volumen I, McGraw-Hill.
2. Normatividad Oficial Mexicana
3. Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y protección al medio Ambiente, en Materia de residuos Peligrosos.
4. Información proporcionada por la Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAP).
5. H.F.W. Taylor. "La Química de los Cementos". Ediciones Urmo, Vol I
6. M. Murat, F. Sorrentino. "Effect of large Additions of Cd, Cr, Pb, Zn, to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and cement". Cement and Concrete Research, Vol 26.
7. Siegbert Sprug, "Technological Problems in Pyroprocessing Cement Clinker: Cause and Solution, Boss-Druck, Kleve, 1985
8. Patricia López Armendariz, "Efecto de la Incorporación del Niquel en el clinker de cemento", Octubre 1997.
9. Ana Luisa Muñoz Espinoza, "Estudio del Efecto de algunos metales pesados volátiles en la formación del clinker". Diciembre 1997.
10. Carlos Enrique Castillo Linton, "Estudio del efecto de algunos metales pesados refractarios en la formación del clinker", Diciembre 1997.
11. Documento Interno Cemex. "Zinc Oxide in Cement Clinkering"
12. G. Kakali, V. Kasselouri and G. Parissakis. "Hydration and Strength development of cements produced from raw mixes containing Mo_3 , Nb_2O_5 , WO_3 and ZrO_2 ". Cement and Concrete Research. Vol. 19, pp968-972
13. Tokuhiko Shirasaka, Shunsuke Hanehara and Hiroshi Uchikawa. "Influence of six minor and trace elements in raw material on the composition and structure of clinker". World Cement Research, March 1996.
14. G. Kakali, V. Kasselouri and G. Parissakis. "Investigation of the effect of Mo, Nb, W and Zr oxides on the formation of Portland cement clinker". Cement and Concrete Research. Vol. 20, pp. 131-138, 1990.
15. Yizhou Pan, Yuechong Chi, Xingfu Fu. "The distribution of MoO_3 in clinker mineral phase".
16. V. Kasselouri and Ch. Ftikos. "The effect of MoO_3 on the C_3S and C_3A formation". Cement and Concrete Research, Vol 27, No 6, pp917-923, 1997.

