

Efecto del ZnO, ZrO₂ y B₂O₃ en el proceso de clinkerización. Parte II. Metodología de separación de fases y distribución en las fases del clínker

Effect of ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ on clinkerization process. Part II. Phase separation and clinker phase distribution

I. García-Díaz^(*), F. Puertas^(*), M. F. Gazulla^(**), M. P. Gómez^(**), M. Palacios^(*)

Recepción/Received: 11-II-08
Aceptación/Accepted: 21-VII-08
Publicado online/Online publishing: 25-V-09

RESUMEN

Este trabajo es la continuación de otro anterior en el que se estableció la influencia de los óxidos ZnO, ZrO₂ y B₂O₃, tanto de manera individualizada como conjunta, en los procesos de clinkerización, así como en la composición y morfología de las fases del clínker. Conocer cómo se distribuyen estos elementos en las fases mineralógicas, permite comprender cómo y a qué fases afectan. Por ello el objetivo de este trabajo fue obtener una metodología adecuada para la separación selectiva de las fases del clínker, y conocer cómo se distribuyen en estas fases adiciones de hasta el 2% de los óxidos de ZnO, ZrO₂ y B₂O₃ adicionados al crudo. Se establecieron las condiciones óptimas para la separación de las fases del clínker a través de diferentes disoluciones selectivas (KOH-Sacarosa y CH₃OH-Ac. salicílico). Se ha demostrado que estos tratamientos selectivos por sí solos no son adecuados para conocer la distribución del ZnO y el ZrO₂ en las fases del clínker, siendo necesario completar el estudio con análisis por SEM/BSE/EDX sobre los clínkeres originales. Los resultados obtenidos muestran que el ZnO y ZrO₂ se fijan mayoritariamente en las fases C₃A y C₄AF del clínker; por el contrario, el B₂O₃ se incorpora a las fases silicato.

Palabras clave: clínker de cemento Portland, ZnO, ZrO₂, B₂O₃, métodos de separación.

SUMMARY

This study is a continuation of previous research which established the effect of the oxides ZnO, ZrO₂ and B₂O₃, both separately and jointly, on clinkerization processes, as well as on clinker phase composition and morphology. A knowledge of the distribution of these elements in mineral phases is requisite to understanding which phases they affect and how. The present study aimed, then, to develop a suitable methodology for the selective separation of clinker phases and to ascertain how ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ are distributed in these phases when added to the raw mix in proportions of up to 2%. The optimal conditions for separating clinker phases with selective solutions (KOH-sucrose and CH₃OH-salicylic acid) were established. These selective treatments proved to be insufficient in and of themselves to determine the distribution of ZnO and ZrO₂ in the clinker phases. Consequently, the original clinkers had to be analyzed with SEM/BSE/EDX techniques to complete the study. The findings showed that ZnO and ZrO₂ were fixed primarily in the C₃A and C₄AF present in the clinker, while B₂O₃ was taken up by the silicate phases.

Keywords: Portland cement clinker, ZnO, ZrO₂, B₂O₃, separation methods.

^(*) Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC (Madrid, España).

^(**) Instituto de Tecnología Cerámica. Universidad Jaime I (Castellón, España).

1. INTRODUCCIÓN

En estudios previos (1, 2) se ha demostrado que determinados residuos cerámicos son aptos para ser incorporados en el crudo de cemento Portland como materia prima alternativa. Los nuevos crudos presentan una reactividad y aptitud a la cocción igual o ligeramente superior a la de un crudo de un cemento convencional. Sin embargo, el análisis químico de esos clínkeres indica que presentan un contenido en ZnO, ZrO₂ y B₂O₃ superior al clínker convencional, lo que se debe a la capa esmaltada de las baldosas cerámicas que forman dichos residuos.

Por ello en la primera parte de este trabajo de investigación (3) se demostró que la adición a un crudo de cemento de hasta un 2% de ZnO, ZrO₂ y B₂O₃, de manera individualizada y conjunta, modifica el contenido y la temperatura de formación de la fase fundida en los procesos de clinkerización, así como la distribución y morfología de las fases del clínker. En la segunda parte de este trabajo se pretende conocer cómo estos óxidos se distribuyen en las fases del clínker.

Los elementos minoritarios que acompañan a las materias primas y combustibles pueden fijarse en las estructuras de las fases del clínker. Conocer cómo se distribuyen estos elementos minoritarios en las fases mineralógicas, permite comprender cómo y a qué fases afectan. Para ello, es conveniente disponer de una metodología de separación selectiva de las fases del cemento que facilite la identificación de estos elementos en las mismas (4).

El tratamiento del clínker o del cemento con disoluciones alcohólicas del tipo ácido salicílico (5) o ácido maléico (6) disuelven selectivamente las fases silicato C₃S y C₂S, no afectando a la fase intersticial del clínker C₃A y C₄AF. Si el residuo sólido obtenido después del tratamiento con disoluciones alcohólicas se trata de nuevo con una disolución al 3% de sacarosa, permite la disolución selectiva de las fases aluminato, permaneciendo como resto sólido la fase ferrítica del clínker (7). El tratamiento del clínker o del cemento con KOH-Sacarosa disuelve selectivamente las fases C₃A y C₄AF y no las fases silicato del clínker (4).

Guagliang *et al.* (8) estudiaron cómo se distribuyen en las fases del clínker adiciones del 1-3% de ZnO al crudo, observando que este óxido principalmente se incorpora en las fases C₃A y C₄AF. Estos autores también observaron que el ZnO en las fases silicato presenta una relación fija belita:alita 3:1 para cualquier concentración adicionada. Guagliang *et al.* estudiaron cómo se modifica la distribución del ZnO en las fases del clínker en función de la temperatura de clinkerización. Concluyeron que un

1. INTRODUCTION

Prior studies (1, 2) showed that certain types of ceramic waste can be profitably included in Portland cement raw mixes as an alternative ingredient. The reactivity and burnability of the new raw mixes are equal to or slightly greater than those of a conventional cement raw mix. However, chemical analysis of these clinkers showed that their ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ content was higher than in conventional clinker, due to the enamel finish on the ceramic tiles comprising this waste.

Therefore, the first part of this study (3) showed that adding ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ to the cement raw mix, separately and jointly, in proportions of up to 2% modified the content and the temperature at which the molten phase formed during clinkerization, as well as the distribution and morphology of the clinker phases. This second part of the study aimed to determine how these oxides are distributed in the clinker phases.

The minority elements contained in raw materials and fuel may be retained in the clinker. A knowledge of the distribution of these elements in mineral phases is requisite to understanding which phases they affect and how. To this end, a methodology for selectively separating cement phases that would facilitate the identification of these elements (4) would be most desirable.

Treating the clinker or cement with salicylic (5) or maleic acid (6) alcohol solutions selectively dissolves C₃S and C₂S, but does not affect the interstitial phases (C₃A and C₄AF) of the clinker. If the solid residue obtained after the treatment with alcohol solutions is mixed with a 3% sucrose solution, the aluminato phases dissolve selectively and the resulting solid contains only the ferritic phase of the clinker (7). Treating the clinker or cement with KOH-sucrose selectively dissolves the C₃A and C₄AF present in the clinker but not its silicate phases (4).

*After adding 1-3% ZnO to a raw mix, Guagliang *et al.* (8) found that it was primarily taken up by the C₃A and C₄AF present in the clinker. These authors also observed that the belite:alite ratio of the ZnO in the silicate phases was constant, at 3:1, regardless of the concentration of the addition. Studying the changes in ZnO distribution in the clinker phases when the clinkerization temperature varied, they concluded that higher temperatures reduced the ZnO content in the interstitial phase and prompted*

aumento de la temperatura hace que el contenido de ZnO disminuya en la fase intersticial, incorporándose en mayor cantidad en las fases silicato, permaneciendo constante la relación belita: alita.

La bibliografía existente sobre el efecto y fijación del ZrO₂ en las fases mineralógicas del clinker es escasa (9, 10), no conociéndose cómo se distribuye este óxido en las mismas.

Respecto al B₂O₃ es conocido el efecto inhibitor que ejerce sobre la formación del C₃S y el efecto estabilizador del C₂S. Sin embargo, no se han encontrado estudios sobre la distribución de este óxido en las fases mineralógicas del clinker.

El objetivo del presente trabajo de investigación fue obtener una metodología adecuada para la separación selectiva de las fases del clinker, y conocer cómo se distribuyen en estas fases los óxidos de ZnO, ZrO₂ y B₂O₃ adicionados en el crudo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de los crudos

La obtención de los clínkeres se llevó a cabo a partir de reactivos químicos (CaCO₃ Panreac, gel de SiO₂ Merck, Al₂O₃ Merck, Fe₂O₃ Panreac). La dosificación y preparación de los crudos se realizó de acuerdo a la misma metodología descrita en la primera parte de este trabajo (3) (Tabla 1).

greater uptake by the silicate phases. The belite: alite ratio remained constant.

The literature contains scant information on the effect and fixation of ZrO₂ in clinker mineral phases (9, 10), and none at all on its distribution in these phases.

B₂O₃, in turn, is known to inhibit C₃S formation and stabilize C₂S. However, no studies have been found on the distribution of this oxide in clinker mineral phases.

The present study aimed to develop a suitable methodology for the selective separation of clinker phases and ascertain how ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ are distributed in these phases when these oxides are added to the raw mix

2. EXPERIMENTAL

2.1. Raw mix preparation

The clinkers were obtained from chemical reagents (Panreac CaCO₃ and Fe₂O₃, Merck SiO₂ gel and Al₂O₃). The proportioning and preparation of the raw mixes were performed using the methodology described in the first part of this study (3) (Table 1).

Tabla 1 / Table 1
 Composición de los crudos preparados.
Raw mix composition.

MUESTRA / SAMPLE	ZnO (%)	ZrO ₂ (%)	B ₂ O ₃ (%)
Cl-0 Referencia / Reference	–	–	–
Cl-1 ZnO 0.5%	0.5	–	–
Cl-2 ZnO 2.0%	2.0	–	–
Cl-3 ZrO ₂ 0.5%	–	0.5	–
Cl-4 ZrO ₂ 2.0%	–	2.0	–
Cl-5 B ₂ O ₃ 0.5%	–	–	0.5
Cl-6 B ₂ O ₃ 2.0%	–	–	2.0
Cl-7 ZnO, ZrO ₂ , B ₂ O ₃ 0.5%	0.5	0.5	0.5
Cl-8 ZnO, ZrO ₂ , B ₂ O ₃ 2.0%	2.0	2.0	2.0

2.2. Método de separación de las fases del clinker de cemento sintético

La separación de las fases del clinker de cemento Portland se llevó a cabo aplicando dos métodos de separación diferentes: el método de KOH-Sacarosa (4), basado

2.2. Method used to separate the clinker phases in synthetic cement

Portland cement clinker phases were separated by two different methods: the KOH-sucrose method (4), based on the selective dissolution of the aluminates, C₃A and

en la disolución selectiva de las fases aluminato, C_3A y ferrito, C_4AF del clínker de cemento, quedando como residuo sólido las fases silicato, C_3S y C_2S , y el método CH_3OH -Ac. salicílico (5) que disuelve selectivamente las fases silicato y permanecen como residuo sólido las fases C_3A y C_4AF . Con el objeto de optimizar los métodos de separación, se realizaron diferentes ensayos, cuyos resultados se describen en el apartado de "Resultados y Discusión".

2.3. Ensayos realizados

Sobre los clínkeres iniciales se realizó el siguiente ensayo:

- a) Sobre muestras seleccionadas se llevó a cabo un microanálisis mediante SEM/BSE/EDX, el microscopio electrónico de barrido utilizado fue un JEOL 5400 acoplado a un detector backscattered de estado sólido EDX OXFORD-LINK SISTEMA ISIS. Las muestras fueron embebidas en resina epoxi, cortadas, pulidas y luego metalizadas con carbón.

Sobre los sólidos obtenidos tras los métodos de separación, metanol-Ac. salicílico y KOH-sacarosa, se realizaron los siguientes ensayos:

- a) Análisis químico de los residuos sólidos, determinando los elementos: Si, Al, Fe, Na, K, Ca, Mg, Ti, Mn, P, S y Zr utilizando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda (FRX), modelo PW 2400 de la firma PANALYTICAL. La determinación de Zn y B se realizó mediante espectrometría óptica de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), utilizando un espectrómetro de emisión atómica, modelo Direct Reading Echelle, de la firma LEEMAN LABS INC.
- b) Análisis mineralógico cuantitativo por DRX. Para ello se empleó un difractómetro Bruker Theta-Theta, modelo D8 Advance; las muestras fueron molturadas hasta alcanzar un tamaño de partícula inferior a $40\ \mu\text{m}$. El registro se realizó en el intervalo 2θ comprendido entre 5° y 70° . Se llevó a cabo un análisis cuantitativo mediante el método Rietveld, utilizando el programa TOPAS.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los ensayos realizados sobre el clínker CI-0 referencia, con el fin de optimizar los métodos de separación de las fases, KOH-sacarosa y CH_3OH -Ac. salicílico. Respecto a las condiciones indicadas en la bibliografía (4, 5) en los ensayos llevados a cabo se modificó la cantidad de muestra a separar, el tiempo de reacción y la cantidad de reactivos utilizados.

ferrite, C_4AF present in the cement clinker, with the silicates C_3S and C_2S remaining as a solid residue; and the CH_3OH -salicylic acid method (5), in which the silicate phases are selectively dissolved and C_3A and C_4AF remain as a solid residue. A number of tests were conducted to optimize the separation methods, whose results are described in the "Results and Discussion" section below.

2.3. Tests conducted

The following test was conducted on the original clinkers:

- a) *Microanalysis was performed on selected samples using SEM/BSE/EDX. The scanning electron microscope used was a JEOL 5400 fitted with an Oxford Link ISIS system solid-state EDX backscattered electron detector. The samples were embedded in epoxy resin, cut, polished and carbon coated.*

The following tests were conducted on the solids obtained after separation with methanol-salicylic acid and KOH-sucrose:

- a) *Chemical analysis of the solid residues to determine the component elements. Si, Al, Fe, Na, K, Ca, Mg, Ti, Mn, P, S and Zr, using a PANALYTICAL PW 2400 wavelength-dispersive x-ray fluorescence (XRF) spectrometer. Zn and B were determined via inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES), using a LEEMAN LABS, INC. Direct Reading Echelle atomic emission spectrometer.*
- b) *XRD quantitative mineral analysis. A Bruker Theta-Theta D8 Advance diffractometer was used for this purpose. The samples were ground to a particle size of less than $40\ \mu\text{m}$. Readings were taken at 2θ intervals between 5° and 70° . TOPAS software was used to perform Rietveld quantitative analysis.*

3. RESULTS AND DISCUSSION

The tests conducted on the CI-0 reference clinker to optimize the KOH-sucrose and CH_3OH -salicylic acid phase separation methods are described below. The sample size to be separated, reaction time and amount of reagents used in the tests conducted differed from the conditions specified in the literature (4, 5). After the two separation methods were optimized, these treatments

Una vez optimizados ambos métodos de separación, estos tratamientos se aplicaron sobre los clínkeres obtenidos a partir de la adición al crudo del 0,5% y 2% de ZnO, ZrO₂ y B₂O₃.

3.1. Tratamiento KOH-sacarosa

Tras aplicar el tratamiento con KOH-Sacarosa sobre el clinker se obtiene un residuo sólido formado por las fases silicato (C₃S y C₂S) y se disuelven las fases C₃A y C₄AF.

Este tratamiento de separación se realizó de acuerdo al método propuesto por Gutteridge (4). Para ello se preparó una disolución mezclando 10 g de KOH y 10 g sacarosa en 100 ml de agua. Esta disolución se calentó hasta alcanzar una temperatura de 95 °C. A esta disolución se le adicionaron 3 g del clinker CI-0 referencia, que se mantuvo a agitación durante 1 minuto. Se filtró a vacío sobre una placa filtrante (40 mm de diámetro y porosidad 4) que había sido previamente secada a 100 °C y pesada en frío, peso P₁. El sólido obtenido se lavó con porciones de 5 ml de H₂O hasta un volumen de 50 ml y posteriormente con 100 ml de etanol. Se eliminó el alcohol en la estufa a 100 °C. Una vez seco y frío se pesó de nuevo la placa con el sólido, siendo éste el peso P₂. Se calculó el porcentaje de separación del tratamiento KOH-sacarosa de acuerdo a la ecuación [1]. Este porcentaje de separación, R_{KOH-SUC} corresponde teóricamente al contenido en fases silicato en la muestra de partida. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2. De acuerdo a los datos cuantitativos obtenidos por DRX en la primera parte de este estudio (3), el contenido de fases silicato (C₃S y C₂S) que presenta el clinker CI-0 referencia es alrededor de un 79,5%. El mismo procedimiento se realizó manteniendo el clinker en reacción con KOH-sacarosa durante 5 y 10 min.

were applied to the clinkers resulting from the addition of 0.5 and 2% ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ to the raw mix.

3.1. KOH-sucrose treatment

In the clinker treated with KOH-sucrose, C₃A and C₄AF dissolved and the silicate phases (C₃S and C₂S) formed a solid residue.

This separation treatment was performed as described by Gutteridge (4). First, 10 g KOH and 10 g sucrose were mixed in 100 ml water. This solution was then heated to a temperature of 95 °C and three grams of the CI-0 reference clinker were added and stirred for one minute. The solution was vacuum filtered through a filter plate (40 mm in diameter, porosity 4) that had previously been dried at 100 °C, cooled to ambient temperature and weighed, to find weight P₁. The solid obtained was washed with 5 ml portions of water to a total volume of 50 ml and then with 100 ml methanol. The alcohol was evaporated in a kiln at a temperature of 100 °C. Once the solid was dry and cold, the plate was re-weighed, now with the solid, to obtain weight P₂. The separation percentage for the KOH-sucrose treatment was calculated using equation [1]. This separation percentage, R_{KOH-SUC}, theoretically constitutes the silicate phase content in the initial sample. The findings are shown in Table 2. According to the XRD quantitative data obtained in the first part of this study (3), the silicate phase content (C₃S and C₂S) in the CI-0 reference clinker is around 79.5%. The procedure was repeated, allowing the clinker to react with the KOH-sucrose for 5 and 10 minutes.

Tabla 2 / Table 2
 Porcentajes de separación tras el tratamiento de separación
 KOH-Sacarosa al clinker CI-0 Referencia.
 CI-0 reference clinker: separation percentages
 after KOH-sucrose treatment.

Muestra / Sample	R _{KOH-SUC} (%)
CI-0 KOH-Suc 1'	76.7
CI-0 KOH-Suc 5'	75.6
CI-0 KOH-Suc 10'	72.3

Sobre los residuos sólidos obtenidos tras los tratamientos se llevó a cabo un análisis químico por FRX y un estudio mineralógico por DRX. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 3, 4 y 5.

The solid residues obtained were analyzed chemically with XRF and mineralogically via XRD. The findings are given in Tables 3, 4 and 5.

$$R_{\text{KOH-SUC}} = \frac{P_2 - P_1}{P_0} * 100 \quad [1]$$

P₀ : Peso muestra inicial / Initial sample weight

P₁ : Peso de la placa / Plate weight

P₂ : Peso de la placa más muestra / Weight of the plate plus sample

En la Tabla 3 se muestra la composición química de los residuos sólidos obtenidos tras el tratamiento KOH-sacarosa aplicando los porcentajes de separación para cada uno de los ensayos realizados. El residuo sólido obtenido tras el tratamiento con KOH-sacarosa durante 1 minuto, está formado básicamente por CaO y SiO₂, presentando bajos contenidos de Al₂O₃ y Fe₂O₃. Los óxidos de Fe y Al pueden encontrarse incorporados en las fases silicato del clínker, como solución sólida (11, 12) o bien formando las fases aluminato y ferrito del clínker. A partir del análisis químico (Tabla 3) del residuo sólido obtenido tras 1 minuto de tratamiento, se calculó mediante Bogue (13) los contenidos de fases silicato (C₃S + C₂S), fase aluminato (C₃A) y fase ferrítica (C₄AF) del clínker; los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4. El sólido obtenido después del tratamiento durante 1 minuto presenta un contenido de fases silicato de un 70% quedando en el residuo sólido alrededor de un 3% de fase aluminato y un 3% de fase ferrítica.

Table 3 gives the chemical composition of the solid residues obtained after the KOH-sucrose treatment, applying the separation percentages for each of the tests conducted. The solid residue remaining after the one-minute KOH-sucrose treatment consisted primarily of CaO and SiO₂, with small amounts of Al₂O₃ and Fe₂O₃. Iron and aluminium oxides were observed in solid solution in the silicate phases of the clinker (11, 12) or forming its aluminato and ferrite phases. Based on the chemical analysis (Table 3) of the solid residue obtained after one minute of treatment, the silicate (C₃S + C₂S), aluminato (C₃A) and ferrite (C₄AF) present in the clinker were calculated using the Bogue equations (13). The results are given in Table 4. The silicate phase content accounted for 70% of the solid obtained after the one-minute treatment, while the aluminato and ferrite phases represented around 3% each of such solid residue.

Tabla 3 / Table 3

Análisis químico del clínker CI-0 referencia y de los sólidos obtenidos tras los tratamientos KOH-sacarosa del clínker CI-0, durante 1, 5 y 10 minutos.

Chemical analysis of the CI-0 reference clinker and the solids obtained after KOH-sucrose treatment for 1, 5 and 10 minutes.

Muestra / Sample	Ppc	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	Total/Total
CI-0	0.30	22.8	6.0	3.30	66.9	0.31	0.17	0.05	0.07	0.01	0.05	0.09	100.0
CI-0 KOH-Suc 1'	0.30	20.5	2.0	1.08	53.0	0.19	0.09	0.09	0.05	0.00	0.04	0.07	77.3
CI-0 KOH-Suc 5'	0.30	20.6	1.1	0.75	52.9	0.16	0.11	0.02	0.04	0.00	0.04	0.00	75.4
CI-0 KOH-Suc 10'	0.30	19.6	1.5	0.88	49.4	0.17	0.09	0.06	0.05	0.00	0.04	0.07	72.1

Tabla 4 / Table 4

Cálculo de las fases mediante las ecuaciones de Bogue del clínker CI-0 referencia y los residuos sólidos obtenidos tras los tratamientos de separación del clínker CI-0 Referencia con KOH-sacarosa, durante 1, 5 y 10 minutos.

Bogue calculation to determine the phase distribution in the CI-0 reference clinker and the solid residues obtained after KOH-sucrose treatment for 1, 5 and 10 minutes.

Muestra / Sample	C ₃ S + C ₂ S fases silicato / silicate phases	C ₃ A	C ₄ AF
CI-0	79.6	10.3	10.0
CI-0 KOH-Suc 1'	70.0	3.4	3.3
CI-0 KOH-Suc 5'	71.4	1.6	2.3
CI-0 KOH-Suc 10'	67.1	2.5	2.7

En la Figura 1 se muestra el difractograma del residuo sólido obtenido tras el tratamiento del clínker CI-0 con KOH-sacarosa durante 1 minuto. El análisis cualitativo del difractograma indica que las líneas de difracción de mayor intensidad corresponden a las fases silicato del clínker (C₃S y C₂S). Se observa una línea de difracción de muy baja intensidad, situada a un espaciado $d = 2,69\text{Å}$ ($2\theta = 33,18^\circ$). Esta línea se asigna básicamente a la fase alita que presenta una línea de difracción a un desplazamiento de $2,70\text{Å}$ ($2\theta = 33,16^\circ$) (JCPDS 49-0442), pudiendo tener una ligera contribución a esta línea la fase C₃A (JCPDS 38-1429).

Figure 1 shows the diffractogram of the solid residue remaining after reference clinker CI-0 was treated with KOH-sucrose for 1 minute. A qualitative analysis of the diffractogram revealed that the highest intensity diffraction peaks were generated by the silicate phases (C₃S and C₂S). A very low-intensity diffraction peak observed at 2.69Å ($2\theta, 33.18^\circ$) was attributed essentially to the alite phase, which has a diffraction peak at 2.70Å ($2\theta, 33.16^\circ$) (JCPDS 49-0442), although C₃A may have also contributed slightly to this peak (JCPDS 38-1429).

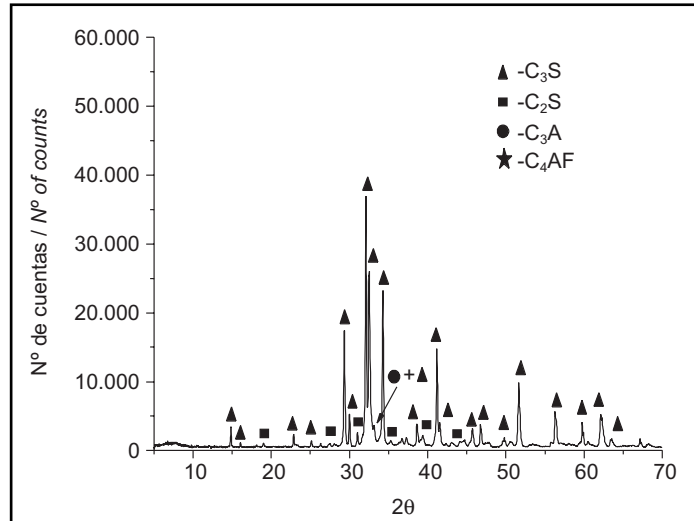


Figura 1. Diffractograma del residuo sólido obtenido tras el tratamiento del clinker CI-0 referencia con KOH-sacarosa durante 1 minuto.
Figure 1. Diffractogram of the solid residue after treatment of the CI-0 reference clinker with KOH-sucrose for 1 minute.

En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos tras el análisis cuantitativo realizado por DRX aplicando los porcentajes de separación. El residuo sólido obtenido tras el tratamiento KOH-sacarosa durante 1 minuto, contiene un 71% de fases silicatos (C₃S y C₂S) un 3,8% de C₃A y un 1,7% de C₄AF del clinker de partida. Estos resultados podrían indicar la posible existencia en bajas concentraciones en el residuo sólido de C₃A y C₄AF.

Table 5 gives the results of the XRD quantitative analysis, applying the separation percentages. The solid residue obtained after the original clinker was treated with KOH-sucrose for one minute contained 71% silicate phases (C₃S and C₂S), 3.8% C₃A and 1.7% C₄AF. These results may be indicative of the existence of low concentrations of C₃A and C₄AF in the solid residue.

Tabla 5 / Table 5
 Análisis cuantitativo de DRX del clinker CI-0 referencia y los residuos sólidos obtenidos tras los tratamientos KOH-sacarosa del clinker CI-0, durante 1, 5 y 10 minutos.
XRD quantitative mineralogical analysis of the CI-0 reference clinker and the solid residues obtained KOH-sucrose treatment for 1, 5 and 10 minutes.

Muestra / Sample	C ₃ S + C ₂ S fases silicatos / silicate phases	C ₃ A	C ₄ AF
CI-0	79.5	10.7	9.0
CI-0 KOH-Suc 1'	71.1	3.8	1.7
CI-0 KOH-Suc 5'	71.1	4.0	0.3
CI-0 KOH-Suc 10'	65.3	5.6	1.1

Se aumentó el tiempo de reacción hasta 10 minutos para comprobar si el porcentaje de separación aumentaba. El análisis químico del residuo sólido (Tabla 3) muestra que los porcentajes de Fe₂O₃ y Al₂O₃ son ligeramente inferiores a los contenidos observados en el residuo sólido obtenido tras un tratamiento de 1 minuto. Aplicando los cálculos de Bogue (Tabla 4) se observa una disminución en el contenido de C₃A (2,5%) y de C₄AF (2,7%). Sin embargo estos resultados muestran también una ligera disminución en el contenido de las fases silicatos del clinker (67,1%) respecto al residuo sólido tratado durante 1 minuto, lo que podría indicar una disolución parcial de las fases silicatos del clinker debido al mayor tiempo de reacción.

The reaction time was increased to 10 minutes to see whether the separation percentage also rose. A chemical analysis of the solid residue (Table 3) showed that the percentages of Fe₂O₃ and Al₂O₃ were slightly lower than in the one-minute treatment solid residue. The Bogue equations (Table 4) denoted a decrease in the C₃A (2.5%) and C₄AF (2.7%) contents. The slight decrease in the silicate content (67.1%) in the ten-minute compared to the one-minute solid residue, however, may suggest that these phases dissolved partially due to the longer reaction time.

En la Figura 2 se muestra el difractograma del residuo sólido obtenido tras el tratamiento durante 10 minutos. El residuo sólido está formado principalmente por fases silicato. El análisis cuantitativo del difractograma refleja el menor contenido en las fases silicato (C_3S-C_2S), 65,3%, confirmando los resultados observados a partir del análisis químico del residuo.

According to the diffractogram for the 10-minute solid residue shown in Figure 2, it comprises primarily silicate phases. The lower silicate phase content (C_3S-C_2S), 65.3%, observed in the quantitative analysis of this XRD pattern confirmed the chemical analysis findings for the residue.

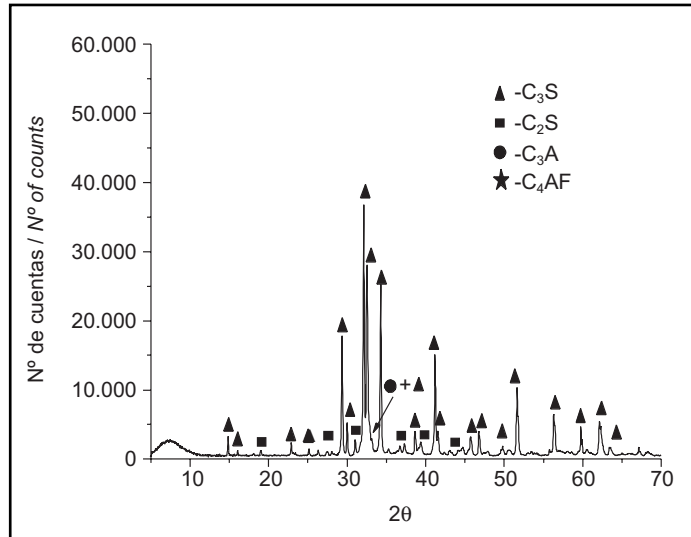


Figura 2. Difractograma del residuo sólido obtenido tras el tratamiento de separación KOH-sacarosa durante 10 minutos del Clínter CI-0 referencia.

Figure 2. Diffractogram of the solid residue of after treatment of the CI-0 reference clinker with KOH-sucrose for 10 minutes.

Debido a la disminución en el contenido en fases silicato observado por FRX y DRX en el sólido tratado durante 10 minutos, se llevó a cabo un ensayo donde el tiempo de reacción fue de 5 minutos. El análisis químico del residuo sólido (Tabla 3) muestra una ligera disminución en el contenido de Al_2O_3 y Fe_2O_3 respecto al residuo sólido tratado durante 1 minuto. El difractograma del residuo sólido (Figura 3) indica que mineralógicamente el residuo está formado

In light of the decrease in the silicate phase content in the 10-minute solid revealed by XRF and XRD analysis, a test with a five-minute reaction time was conducted. The chemical analysis of the solid residue (Table 3) showed a slight decrease in the Al_2O_3 and Fe_2O_3 contents compared to the solid residue treated for one minute. The diffractogram (Figure 3) showed that, mineralogically speaking, the solid residue consisted nearly entirely of

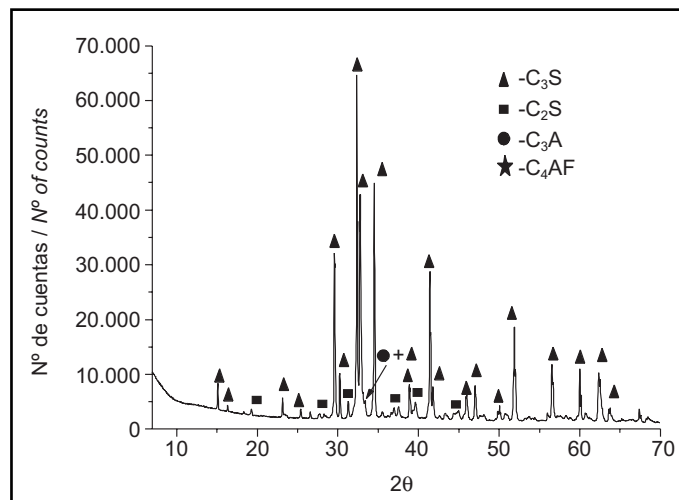


Figura 3. Difractograma del residuo sólido obtenido tras el tratamiento de separación KOH-sacarosa durante 5 minutos del Clínter CI-0 referencia.

Figure 3. Diffractogram of the solid residue after treatment of the CI-0 reference clinker with KOH-sucrose for 5 minutes.

prácticamente en su totalidad por fases silicato. De acuerdo a los resultados obtenidos a partir del análisis químico y DRX (Tabla 5) del residuo tratado durante 5 minutos, éste presenta una composición química y mineralógica bastante similar al clinker tratado durante 1 minuto.

De acuerdo a los resultados obtenidos se decidió que el tiempo óptimo de tratamiento de los clínkeres con KOH-sacarosa fuera de 5 minutos, tras el que se consigue un residuo sólido que prácticamente en su totalidad está formado por las fases silicato.

3.2. Tratamiento CH₃OH-Ac. salicílico

Tras aplicar el tratamiento con CH₃OH-Ac. salicílico sobre el clinker o el cemento, se obtiene un residuo sólido formado por las fases C₃A y C₄AF y se disuelven selectivamente las fases silicatos (C₃S y C₂S).

El tratamiento con CH₃OH-Ac. salicílico se realizó de acuerdo al método de separación indicado por Triviño y Blanco (5). Para ello se preparó una disolución de 21 g de ácido salicílico en 120 ml de metanol. Esta disolución se calentó ligeramente hasta alcanzar una temperatura de alrededor de 30 °C. Se adicionaron 3 g del clinker CI-0 referencia y se mantuvieron en disolución durante 1 hora. Se filtró a vacío sobre una placa filtrante (40 mm de diámetro y porosidad 4) que estaba previamente secada a 100 °C y pesada en frío, peso P₁. El sólido obtenido se lavó con porciones de 5 ml de CH₃OH hasta utilizar unos 80 ml, se eliminó el alcohol en la estufa a 100 °C. Una vez seco y frío se pesó de nuevo la placa con el sólido siendo éste el peso P₂. El porcentaje de separación de este método se calculó de acuerdo a la ecuación [2], los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6. Este porcentaje de separación, R_{CH₃OH-Salic. ac.}, está relacionado con el contenido en fases C₃A y C₄AF en el clinker original; de acuerdo a los resultados cuantitativos obtenidos por DRX en la primera parte de este trabajo (3), el clinker CI-0 referencia presenta un contenido de fases C₃A y C₄AF de un 19,5%. Si el porcentaje de separación es superior al contenido de fase ferrito y aluminato del clinker original, indica la presencia de restos de fases silicato u otras fases en el residuo sólido. Sobre los sólidos obtenidos tras cada uno de los tratamientos se realizó un análisis químico y un estudio de cuantificación de fases por DRX. En las Tablas 7, 8 y 9 se muestran los resultados obtenidos.

silicate phases. The chemical and XRD findings for the residue treated for five minutes (Table 5) showed the chemical and mineralogical similarity between the five- and one-minute residues.

Further to these results, five minutes was defined to be the optimal KOH-sucrose treatment time for clinkers, for the solid residue obtained in that time consisted almost entirely of silicate phases.

3.2. CH₃OH-Salicylic acid treatment

Treating the clinker or cement with CH₃OH-salicylic acid yielded a solid residue comprising C₃A and C₄AF, while the silicate phases (C₃S and C₂S) were selectively dissolved.

The CH₃OH-salicylic acid treatment was performed as described by Triviño and Blanco (5). First, 21 g of salicylic acid were mixed in 120 ml of methanol and the solution was heated to a temperature of around 30 °C. Three grams of reference clinker CI-0 were added and kept in the solution for one hour. The solution was vacuum filtered through a filter plate (40 mm in diameter, porosity 4) that had been previously dried at 100 °C, cooled to ambient temperature and weighed, to find weight P₁. The solid obtained was washed with 5 ml portions of CH₃OH to a volume of around 80 ml, after which the alcohol was evaporated in a kiln at a temperature of 100 °C. Once the solid was dry and cold, the plate was re-weighed, now with the solid, to obtain weight P₂. The separation percentage results for this method found with equation [2] are given in Table 6. This separation percentage, R_{CH₃OH-Salic. ac.} is related to the C₃A and C₄AF contents in the original clinker; according to the XRD quantitative results determined in the first part of this study (3), these phases accounted for 19.5% of the content of the CI-0 reference clinker. A separation percentage higher than the ferrite and aluminato phase contents in the original clinker denotes the presence of remnants of silicate or other phases in the solid residue. Tables 7, 8 and 9 give the findings for the chemical analysis and XRD phase quantification performed on the solids resulting from each of the treatments.

Tabla 6 / Table 6
 Porcentajes de separación tras el tratamiento de separación CH₃OH-Ac. salicílico al clinker CI-0 Referencia.
CI-0 reference clinker: separation percentages after CH₃OH-Salicylic acid separation treatment.

Muestra / Sample	R _{CH₃OH-Salic. ac.} (%)
CI-0 CH ₃ OH-Salic. ac. 1 h	49.4
CI-0 CH ₃ OH-Salic. ac. 3 h	27.2
CI-0 CH ₃ OH-Salic. ac. 3 h 30 min.	18.2
CI-0 CH ₃ OH-Salic. ac. 4 h 30 min.	18.2
CI-0 CH ₃ OH-Salic. ac. 3 h 30 min. (doble reactivo/double reagents)	22.6

$$R_{\text{CH}_3\text{OH-Salic. ac.}} = \frac{P_2 - P_1}{P_0} * 100 \quad [2]$$

P_0 : Peso muestra inicial / *Initial sample weight*

P_1 : Peso de la placa / *Plate weight*

P_2 : Peso de la placa más muestra / *Weight of the plate plus sample*

El análisis químico (Tabla 7) del residuo sólido obtenido tras el tratamiento de 1 hora indica que el residuo está formado básicamente por CaO (30,4%) y SiO₂ (10%). A partir del análisis químico del sólido se calculó, mediante Bogue, el contenido de fases silicato (C₃S + C₂S), fases aluminato (C₃A) y ferrito (C₄AF) (Tabla 8). Los resultados obtenidos indican que el 33% del sólido corresponde a las fases silicato del clínker, siendo el contenido de fase C₃A de un 8%, y de C₄AF de un 7%. En la Figura 4a se muestra el difractograma del residuo sólido obtenido después del tratamiento del clínker de referencia Cl-0 con CH₃OH-Ac. salicílico durante 1 hora. Las líneas de difracción de mayor intensidad son asignadas a las fases, C₃S y C₂S. También se observa en el difractograma las líneas de difracción de las fases C₃A y C₄AF. Los resultados obtenidos por DRX confirman los altos contenidos de fases silicato obtenidos a partir del análisis químico. Además el porcentaje de separación (Tabla 6) es un 60% mayor que el contenido de C₃A + C₄AF del clínker de partida, lo que indica que en el residuo sólido quedan sin disolver parte de las fases silicato (C₃S y C₂S).

Debido al elevado contenido en fases silicato que permanece en el residuo sólido, se decidió aumentar el tiempo de reacción a 3 horas. Los resultados obtenidos para el análisis químico del residuo muestran (Tabla 7) una disminución en el contenido de SiO₂, haciendo que el contenido en C₃S + C₂S en el sólido sea de un 12% (Tabla 8). En la Figura 4b se presenta el difractograma correspondiente a este residuo. El estudio de este difractograma muestra una disminución de las líneas de difracción asignadas a las fases silicato del clínker, ya indicada a través del análisis químico del residuo.

A chemical analysis (Table 7) of the one-hour solid residue revealed that it comprised primarily CaO (30.4%) and SiO₂ (10%). The chemical findings for the solid were substituted into the Bogue equations to calculate the silicate (C₃S + C₂S), aluminato (C₃A) and ferrite (C₄AF) contents (Table 8). The silicate phases, at 33%, predominated in the clinker, while C₃A accounted for 8% and C₄AF for 7%. Figure 4a shows the diffractogram for the solid residue obtained when reference clinker Cl-0 was treated with CH₃OH/salicylic acid for one hour. The highest intensity diffraction peaks were attributed to C₃S and C₂S. Peaks attributable to C₃A and C₄AF were also observed on the diffractogram. The XRD findings confirmed the high silicate phase content observed in the chemical analysis. Furthermore, the percentage separated (Table 6) was 60% higher than the C₃A + C₄AF content in the original clinker, an indication that part of the silicate phases (C₃S and C₂S) remained undissolved in the solid residue.

In light of the high silicate phase content remaining in the solid residue, the reaction time was increased to three hours. A chemical analysis of the residue showed (Table 7) that the SiO₂ content declined, lowering the C₃S + C₂S content in the solid to 12% (Table 8). The XRD trace for this residue in Figure 4b shows a reduction in the diffraction peaks attributed to the silicate phases in the clinker, corroborating the results of the chemical analysis of the residue.

Tabla 7 / Table 7

Análisis químico del clínker Cl-0 referencia y de los sólidos obtenidos tras los tratamientos CH₃OH-Ac. salicílico.
Chemical analysis of reference clinker Cl-0 and the solids obtained after treatment with CH₃OH-Salicylic acid.

Muestra / Sample	Ppc	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	Total/Total
Cl-0	0.30	22.8	6.0	3.30	66.9	0.31	0.17	0.05	0.07	0.01	0.05	0.09	100.0
Cl-0 CH ₃ OH-Salic. ac. 1 h	0.30	10.2	4.6	2.50	30.4	0.20	0.09	0.03	0.04	0.01	0.02	0.04	48.5
Cl-0 CH ₃ OH-Salic. ac. 3 h	0.30	5.5	4.4	2.26	13.2	0.15	0.05	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	25.9
Cl-0 CH ₃ OH-Salic. ac. 3 h and 30 min.	0.30	0.8	4.5	2.35	9.8	0.15	0.04	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	18.0
Cl-0 CH ₃ OH-Salic. ac. 4 h and 30 min.	0.30	1.1	4.5	2.33	9.8	0.15	0.04	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	18.2
Cl-0 CH ₃ OH-Salic. ac. 3 h and 30 min. (doble reactivo / double reagents)	0.30	4.2	4.5	2.32	10.7	0.15	0.04	0.01	0.02	0.01	0.01	0.30	22.3

Tabla 8 / Table 8

Cálculo de las fases mineralógicas del clinker mediante las ecuaciones de Bogue del clinker Cl-0 referencia y los residuos sólidos obtenidos después del tratamiento CH₃OH-Ac. salicílico.

Bogue calculation of the mineral phases in reference clinker Cl-0 and the solid residues obtained after treatment with CH₃OH-Salicylic acid.

Muestra / Sample	C ₃ S + C ₂ S fases silicato / silicate phases	C ₃ A	C ₄ AF
Cl-0	79.7	10.3	10.0
Cl-0 CH ₃ OH-Salic. ac. 1 h	33.6	8.1	7.6
Cl-0 CH ₃ OH-Salic. ac. 3 h	12.4	7.9	6.9
Cl-0 CH ₃ OH-Salic. ac. 3 h 30 min.	3.0	8.0	7.1
Cl-0 CH ₃ OH-Salic. ac. 4 h 30 min.	3.5	7.7	6.9
Cl-0 CH ₃ OH-Salic. ac. 3 h 30 min. (doble reactivo/ double reagents)	8.0	7.8	6.7

De nuevo se decidió aumentar el tiempo de reacción a 3 horas y 30 minutos. El análisis químico (Tabla 7) del residuo sólido y los cálculos de Bogue (Tabla 8) muestran una disminución en el contenido de fases silicato en el sólido tras el tratamiento, quedando un bajo porcentaje de fases silicato. El difractograma (Figura 4c) obtenido para el residuo tras este tratamiento, permite observar que las líneas de difracción de menor intensidad asignadas a las fases silicato desaparecen. Sin embargo, se observa una línea de difracción de baja intensidad a un valor de desplazamiento de 2,763Å (2θ = 32,46°) que se asigna a la línea de difracción de mayor intensidad de la fase alita del clinker. El análisis (Tabla 9) del difractograma indica una marcada disminución en el contenido de fases silicato (0,5%), como se había observado previamente mediante el análisis químico del clinker. A partir de los resultados obtenidos podemos decir que el residuo sólido está formado, casi en su totalidad, por las fases C₃A y C₄AF, quedando trazas de fases silicato.

Se llevó a cabo un nuevo ensayo en el que se decidió aumentar el tiempo de reacción a 4 horas y 30 minutos para intentar eliminar completamente el contenido de fases silicato. Los cálculos de Bogue para el residuo sólido (Tabla 8) indica que el contenido en fases silicato es alrededor de un 3,5%, similar al obtenido tras el tratamiento de separación de 3 horas y 30 minutos. El difractograma

On these grounds, the reaction time was increased to three hours and 30 minutes. Chemical analysis of the solid residue (Table 7) and the Bogue calculations (Table 8) showed a decline in the post-treatment silicate phase content, with only a small percentage of silicate remaining in the residue. While the post-treatment diffractogram for the residue (Figure 4c) showed that the lower intensity diffraction peaks attributed to the silicate phases disappeared, a low intensity diffraction peak was observed at a shift value of 2.763 Å (2θ, 32.46), which was assigned to the higher intensity alite phase peak in the clinker. An analysis of the diffractogram (Table 9) revealed a significant decrease in the silicate phase content such content was around 0.5%, as observed earlier in the chemical analysis of the clinker. Based on the foregoing, the solid residue could be regarded to be made up almost entirely of C₃A and C₄AF, with some traces of silicate.

A further test was conducted after increasing the reaction time to four and a half hours in an attempt to completely eliminate the silicate content. The Bogue calculation of the solid residue (Table 8) showed that such content was around 3.5%, similar to the figure obtained after the three-and-a-half-hour separation treatment. The diffractogram for the solid residue is

Tabla 9 / Table 9

Análisis mineralógico por DRX cuantitativo del clinker Cl-0 referencia y de los residuos sólidos obtenidos tras los tratamientos CH₃OH-Ac. salicílico.

Quantitative XRD mineral analysis of the Cl-0 reference clinker and the solids obtained after treatment with CH₃OH-Salicylic acid.

Muestra / Sample	C ₃ S + C ₂ S fases silicato / silicate phases	C ₃ A	C ₄ AF
Cl-0 CH ₃ OH-Salic. ac. 1 h	79.5	10.7	9.0
Cl-0 CH ₃ OH-Salic. ac. 3 h	5.2	12.5	9.5
Cl-0 CH ₃ OH-Salic. ac. 3 h 30 min.	0.6	10.1	7.5
Cl-0 CH ₃ OH-Salic. ac. 4 h 30 min.	0.5	9.8	8.4
Cl-0 CH ₃ OH-Salic. ac. 3 h 30 min. (doble reactivo / double reagents)	0.9	12.3	10.4

obtenido para el residuo sólido se muestra en la Figura 4d; la línea de difracción asignada a la fase alita del clínker sigue apareciendo con una intensidad similar a la observada en el residuo obtenido tras el tratamiento de

shown in Figure 4d. A diffraction peak attributed to the alite phase in the clinker appeared, similar in intensity to the signal observed in the three-hour and 30-minute residue. The results of the quantitative analysis were

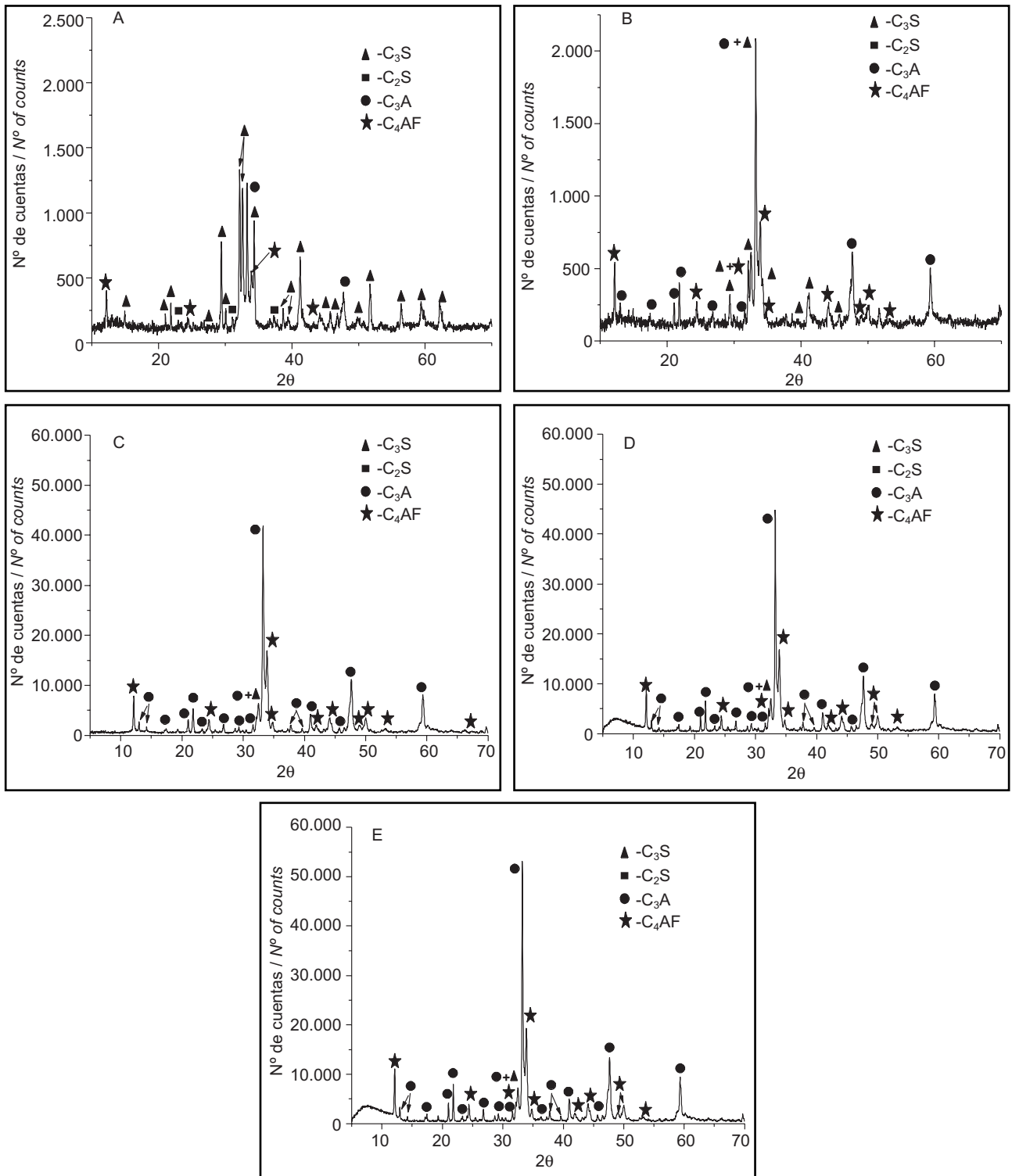


Figura 4. Difractogramas de los residuos sólidos obtenidos tras los tratamientos de separación CH₃OH-Ac. salicílico durante: a) 1 hora, b) 3 horas, c) 3 horas y 30 minutos, d) 3 horas y 30 minutos y el doble de reactivos y e) 4 horas 30 minutos al Clínker Cl-0 Referencia.

Figure 4. Diffraction patterns of the solid residues obtained after treating the Cl-0 reference clinker with CH₃OH-Salicylic acid for: a) 1 hour, b) 3 hours, c) 3 hours and 30 minutes, d) 3 hours and 30 minutes after doubling the proportion of reagent; and e) 4 hours and 30 minutes.

3 horas y 30 minutos. Los resultados del análisis cuantitativo son también similares a los obtenidos para el residuo de 3 horas y 30 minutos. Estos resultados muestran que en estas condiciones (4 horas y 30 minutos) no aumenta el grado de separación.

De acuerdo a los resultados, la mayor eliminación de las fases silicato del clinker se obtiene cuando se trata el sólido con CH₃OH-Ac. salicílico durante 3 horas y 30 minutos. Finalmente, se llevó a cabo un último ensayo, donde se aumentó el contenido de los reactivos al doble. El análisis químico (Tablas 7 y 8) y el difractograma (Figura 4e) del residuo no muestran diferencias con los resultados obtenidos cuando el clinker Cl-0 referencia reacciona durante 3 horas y 30 minutos sin duplicar el contenido de los reactivos.

Se puede concluir que las condiciones óptimas de separación se logran tras un tratamiento de 3 horas y 30 minutos. El residuo sólido obtenido está formado prácticamente en su totalidad por las fases C₃A y C₄AF, quedando una baja concentración de la fase C₃S.

3.3. Tratamiento KOH-Sacarosa y CH₃OH-Ac. salicílico sobre los clínkeres obtenidos a partir de los crudos con adición de ZnO, ZrO₂ y B₂O₃

Los clínkeres obtenidos a partir de la adición al crudo del 0,5 y el 2% de ZnO, ZrO₂ y B₂O₃ se trataron con los métodos de separación de KOH-sacarosa y CH₃OH-Ac. Salicílico, optimizados tal y como se ha indicado en los apartados 3.1 y 3.2.

Los porcentajes de separación tras aplicar el tratamiento KOH-sacarosa, se calcularon de acuerdo a la fórmula [1]. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 10. Este porcentaje de separación está directamente relacionado con el contenido de fases silicato (C₃S + C₂S) del clinker original (3). Sobre los sólidos obtenidos, tras el tratamiento KOH-sacarosa, se llevó a cabo el análisis químico y un análisis mineralógico por DRX. En la Tabla 11 se muestra

likewise similar to the findings for that residue, indicating that the degree of separation did not increase under after four hours and 30 minutes of treatment.

It was consequently deduced that the silicate phases were eliminated most effectively when the solid was treated with CH₃OH-Salicylic acid for three hours and 30 minutes. Finally, one last test was performed, doubling the proportion of reagent. Neither the chemical analysis (Tables 7 and 8) nor the diffractogram (Figure 4e) for the residue differed from the results obtained when reference clinker Cl-0 was treated for three hours and 30 minutes with the initial amount of reagent.

The conclusion drawn was that optimal separation called for a treatment duration of three-and-a-half-hours. The C₃A and C₄AF phases accounted for nearly the entire content of the solid residue obtained, which also exhibited a low C₃S concentration.

3.3. KOH-Sucrose and CH₃OH-Salicylic acid treatment of clinkers containing ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ additions

The clinkers prepared by adding 0.5 and 2% ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ to the raw mix were treated with KOH-sucrose and CH₃OH-Salicylic acid under the optimal conditions described in sections 3.1 and 3.2.

The separation percentages calculated for the KOH-sucrose treatment with formula [1] are shown in Table 10. This separation percentage was directly related to the silicate phase content (C₃S + C₂S) in the original clinker (3). A chemical analysis and an XRD mineral analysis were performed on the solids remaining after KOH-sucrose treatment. Table 11 shows the chemical analysis of the solid residues,

Tabla 10 / Table 10
 Porcentajes de separación tras el tratamiento de separación KOH-sacarosa a los clínkeres con adición del 0,5 y el 2% de ZnO, ZrO₂ y B₂O₃.
Separation percentages after treating clinkers containing 0.5 and 2% ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ with KOH-sucrose.

Muestra / Sample	R _{KOH/suc} (%)
Cl-0	75.6
Cl-1 ZnO 0.5%	74.7
Cl-2 ZnO 2.0%	76.3
Cl-3 ZrO ₂ 0.5%	73.6
Cl-4 ZrO ₂ 2.0%	75.9
Cl-5 B ₂ O ₃ 0.5%	79.9
Cl-6 B ₂ O ₃ 2.0%	77.1
Cl-7 ZnO, ZrO ₂ , B ₂ O ₃ 0.5%	75.9
Cl-8 ZnO, ZrO ₂ , B ₂ O ₃ 2.0%	75.3

el análisis químico de los residuos sólidos; estos análisis están referidos al porcentaje de residuo sólido obtenido tras el tratamiento.

Los análisis químicos de los residuos sólidos (Tabla 11) muestran que están formados principalmente por CaO, SiO₂ con un contenido muy bajo en Fe₂O₃ y de Al₂O₃. A partir del análisis químico de los sólidos se calculó, mediante Bogue, el contenido de fases silicato C₃S + C₂S y fases C₃A y C₄AF del clínker (Tabla 12). Los resultados muestran que los residuos están fundamentalmente formados por fases silicatos, quedando un resto de fase aluminato y ferrito. El análisis mineralógico por DRX de los residuos sólidos indica que las líneas de difracción de mayor intensidad corresponden a las fases silicato (C₃S y C₂S) del clínker, pudiendo quedar en el residuo sólido un resto a nivel de trazas de C₃A y C₄AF, confirmando los datos obtenidos a partir del análisis químico de los residuos.

El difractograma del residuo sólido obtenido tras el tratamiento con KOH-Sacarosa del clínker CI-2 (2% ZnO), no presenta líneas de difracción a los espaciados de 2,47 Å ($2\theta = 36,3^\circ$), 3,70 Å ($2\theta = 23,98^\circ$) asignadas a la fase mineralógica 3CaO·ZnO·2Al₂O₃ observada en el clínker original. Sin embargo, los difractogramas de los residuos sólidos

referred to the percentage of solid residue obtained after treatment.

According to the chemical analyses, the solid residues (Table 11) comprised primarily CaO and SiO₂, with very low concentrations of Fe₂O₃ and Al₂O₃. The chemical findings were substituted into the Bogue equations to calculate the C₃S + C₂S (silicate), C₃A and C₄AF phase contents (Table 12) in the clinker. The results showed that the residues consisted primarily of silicate, with traces of aluminato and ferrite. In the XRD mineral analysis of the solid residues, the highest intensity diffraction peaks were observed to correspond to the silicate (C₃S and C₂S) present in the clinker, while traces of C₃A and C₄AF may have remained in the solid residue. These results confirmed the data obtained from the chemical analysis of the residues.

The diffractogram of the solid residue resulting from treating clinker CI-2 (2% ZnO) with KOH-sucrose showed no diffraction peak at 2.47 Å (2θ , 36.3) or 3.70 Å (2θ , 23.98), attributed to the 3CaO·ZnO·2Al₂O₃ observed in the original clinker. The diffractograms for the solid residues resulting from treating clinkers CI-3 (0.5%

Tabla 11 / Table 11
Análisis químico de los sólidos obtenidos después del tratamiento KOH-Sacarosa.
Chemical analysis of the solids obtained after KOH-sucrose treatment.

Muestra/Sample	Ppc	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	ZnO	ZrO ₂	B ₂ O ₃	Total/Total
CI-0	0.30	20.6	1.1	0.75	52.9	0.16	0.11	0.02	0.04	0.00	0.04	0.00	–	–	–	75.4
CI-1 ZnO 0.5%	0.58	19.6	1.2	0.73	50.1	0.12	0.10	0.05	0.05	0.00	0.01	0.04	0.24	0.00	0.00	72.9
CI-2 ZnO 2.0%	0.86	20.0	1.1	0.61	51.4	0.14	0.16	0.05	0.01	0.00	0.00	0.04	0.61	0.00	0.00	75.0
CI-3 ZrO ₂ 0.5%	0.43	20.2	1.4	0.85	49.9	0.11	0.12	0.08	0.05	0.01	0.01	0.02	0.00	0.47	0.00	73.7
CI-4 ZrO ₂ 2.0%	0.33	19.8	1.4	0.79	50.9	0.14	0.04	0.06	0.05	0.00	0.00	0.05	0.00	1.31	0.00	74.9
CI-5 B ₂ O ₃ 0.5%	0.31	21.5	1.8	1.06	54.8	0.21	0.14	0.06	0.07	0.00	0.02	0.07	0.00	0.00	0.22	80.1
CI-6 B ₂ O ₃ 2.0%	0.68	20.6	1.6	0.85	50.5	0.17	0.14	0.05	0.06	0.00	0.01	0.06	0.00	0.00	0.59	74.7
CI-7 ZnO, ZrO ₂ , B ₂ O ₃ 0.5%	0.44	20.1	1.3	0.71	50.7	0.12	0.11	0.05	0.06	0.00	0.01	0.06	0.23	0.38	0.31	74.3
CI-8 ZnO, ZrO ₂ , B ₂ O ₃ 2.0%	0.83	19.1	1.5	0.60	51.1	0.18	0.06	0.06	0.04	0.00	0.01	0.07	0.44	0.99	0.21	75.0

Tabla 12 / Table 12

Cálculo de las fases mineralógicas a partir del análisis químico aplicando la sec. de Bogue de los residuos sólidos obtenidos del tratamiento KOH-sacarosa de los clínkeres con adición de ZnO, ZrO₂ y B₂O₃.
Bogue calculation of the mineral phases based on chemical analysis of the solid residues obtained by treating clinkers containing ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ with KOH-sucrose.

Muestra/Sample	C ₃ S + C ₂ S fases silicato / silicate phases	C ₃ A	C ₄ AF
CI-0	71.4	1.6	2.3
CI-1 ZnO 0.5%	68.5	2.1	2.2
CI-2 ZnO 2.0%	71.6	2.0	1.9
CI-3 ZrO ₂ 0.5%	68.6	2.4	2.6
CI-4 ZrO ₂ 2.0%	71.0	2.4	2.4
CI-5 B ₂ O ₃ 0.5%	73.8	2.9	3.2
CI-6 B ₂ O ₃ 2.0%	71.8	2.7	2.6
CI-7 ZnO, ZrO ₂ , B ₂ O ₃ 0.5%	71.0	2.4	2.2
CI-8 ZnO, ZrO ₂ , B ₂ O ₃ 2.0%	70.5	3.0	1.8

obtenidos tras el tratamiento con KOH-sacarosa del clínker Cl-3 (0,5% ZrO₂) y del Cl-4 (2% ZrO₂), presentan un conjunto de líneas de difracción de baja intensidad a valores de desplazamiento de 4,01 Å (2θ = 22,13°), 2,83 Å (2θ = 31,52°), 1,99 Å (2θ = 45,18°) que corresponden a las líneas de mayor intensidad de la fase CaZrO₃. Esta fase fue observada en el clínker de partida Cl-4 (2% de ZrO₂), pero no en el clínker con adición del 0,5% (3). Los difractogramas de los sólidos obtenidos tras el tratamiento con KOH-Sacarosa a los clínkeres Cl-7 y Cl-8 con adición del 0,5 y el 2% de los tres óxidos ZnO, ZrO₂ y B₂O₃, muestran las líneas de difracción indicativas de la fase de CaZrO₃. La fase 3CaO·ZnO·2Al₂O₃ que aparece en el clínker Cl-8 (2% ZnO, ZrO₂ y B₂O₃) (3) no se observa en el residuo sólido después del tratamiento de separación.

Los clínkeres obtenidos a partir de la adición al crudo del 0,5 y el 2% de ZnO, ZrO₂ y B₂O₃ se trataron con el método de separación CH₃OH-Ac. salicílico para la disolución selectiva de las fases silicato (C₃S y C₂S), quedando como residuo sólido las fases C₃A y C₄AF.

El porcentaje de separación, se calculó de acuerdo a la fórmula [2]; los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 13. El porcentaje de separación está relacionado con el contenido de C₃A y C₄AF de los clínkeres de partida (3). Comparando este porcentaje con los resultados obtenidos en la primera parte del artículo, hay que indicar que el clínker Cl-7 (0,5% ZnO, ZrO₂ y B₂O₃) es el que presenta una diferencia mayor en el contenido de fase aluminato y ferrito con el clínker de partida.

Sobre los residuos sólidos obtenidos se realizó un análisis químico por FRX y un estudio mineralógico por DRX. Los resultados obtenidos están referidos al porcentaje de residuo sólido obtenido tras el tratamiento (Tabla 14).

Los resultados del análisis químico (Tabla 14) indican que los sólidos están formados principalmente por CaO, Al₂O₃ y Fe₂O₃, y un pequeño porcentaje de SiO₂, que alcanza un 5% en el residuo sólido con la adición del 2% de los tres

ZrO₂) and Cl-4 (2% ZrO₂) with KOH-sucrose showed a series of low intensity diffraction peaks at shift values of 4.01 Å (2θ, 22.13), 2.83 Å (2θ, 31.52) and 1.99 Å (2θ, 45.18), which corresponded to the highest intensity CaZrO₃ peaks. This phase was observed in the original Cl-4 clinker (2% ZrO₂), but not in the clinker with the 0.5% addition (3). The diffractograms for the solids remaining after clinkers Cl-7 and Cl-8, containing 0.5 and 2% of the three oxides, ZnO, ZrO₂ and B₂O₃, were treated with KOH-sucrose, showed diffraction peaks indicative of the presence of CaZrO₃. The 3CaO·ZnO·2Al₂O₃ that appeared in clinker Cl-8 (2% ZnO, ZrO₂ and B₂O₃) (3) was not observed in the solid residue after separation.

The clinkers obtained by adding 0.5 and 2% ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ to the raw mix were treated with CH₃OH-salicylic acid to selectively dissolve the silicate phases (C₃S and C₂S) and obtain a solid residue consisting in C₃A and C₄AF.

The separation percentages calculated with formula [2] are given in Table 13. This percentage was related to the original C₃A and C₄AF content (3) in the clinker. A comparison of these percentages to the findings in the first part of this paper showed that in terms of aluminato and ferrite phase content, clinker Cl-7 (0.5% ZnO, ZrO₂ and B₂O₃) differed more from the original clinker than any of the others tested.

An XRF chemical analysis and XRD mineral study were performed on the resulting solid residues. The findings shown in Table 14 are referred to the percentage of solid residue obtained after the treatment.

The results of the chemical analysis (Table 14) showed that the solids consisted primarily in CaO, Al₂O₃ and Fe₂O₃, with a small percentage of SiO₂, which came to a maximum of 5% in the solid residue resulting from the

Tabla 13 / Table 13
 Porcentajes de separación con el tratamiento de separación CH₃OH-Ac. salicílico a los clínkeres con adición del 0,5 y el 2% de ZnO, ZrO₂ y B₂O₃.
Separation percentages after treating clinkers containing 0.5 and 2% ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ with CH₃OH-Salicylic acid.

Muestra / Sample	R _{CH₃OH-salic. ac.} (%)
Cl-0	18.2
Cl-1 ZnO 0.5%	18.2
Cl-2 ZnO 2.0%	18.8
Cl-3 ZrO ₂ 0.5%	18.9
Cl-4 ZrO ₂ 2.0%	21.9
Cl-5 B ₂ O ₃ 0.5%	19.0
Cl-6 B ₂ O ₃ 2.0%	17.7
Cl-7 ZnO, ZrO ₂ , B ₂ O ₃ 0.5%	20.2
Cl-8 ZnO, ZrO ₂ , B ₂ O ₃ 2.0%	32.9

Tabla 14 / Table 14
Análisis de los sólidos obtenidos después del tratamiento CH₃OH-Ac. salicílico.
Chemical analysis of the solids obtained after CH₃OH-Salicylic acid treatment.

Muestra / Sample	Ppc	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	ZnO	ZrO ₂	B ₂ O ₃	Total/Total
Cl-0	0.30	0.8	4.5	2.35	9.8	0.15	0.04	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	–	–	–	18.0
Cl-1 ZnO 0.5%	0.58	1.1	4.2	2.14	9.3	0.13	0.04	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.26	0.00	0.00	17.8
Cl-2 ZnO 2.0%	0.86	0.7	3.7	2.01	8.2	0.11	0.06	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.93	0.00	0.00	16.6
Cl-3 ZrO ₂ 0.5%	0.43	1.2	4.7	2.28	10.4	0.13	0.03	0.02	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.33	0.00	19.2
Cl-4 ZrO ₂ 2.0%	0.33	2.1	3.8	2.05	10.0	0.12	0.01	0.02	0.17	0.01	0.00	0.01	0.00	1.30	0.00	20.0
Cl-5 B ₂ O ₃ 0.5%	0.31	0.8	3.8	1.94	9.0	0.12	0.05	0.02	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.05	16.2
Cl-6 B ₂ O ₃ 2.0%	0.68	1.9	3.7	2.00	8.4	0.13	0.03	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.05	16.9
Cl-7 ZnO, ZrO ₂ , B ₂ O ₃ 0.5%	0.44	1.7	4.0	2.12	9.9	0.13	0.04	0.02	0.02	0.01	0.00	0.02	0.28	0.35	0.05	19.0
Cl-8 ZnO, ZrO ₂ , B ₂ O ₃ 2%	0.83	5.6	3.9	2.11	17.3	0.15	0.07	0.02	0.03	0.00	0.00	0.03	1.24	1.20	0.09	32.4

óxidos, ZnO, ZrO₂ y B₂O₃. A partir de los análisis químicos se aplicaron las ecuaciones de Bogue para calcular la composición mineralógica de los residuos (Tabla 15). Se observa un resto de las fases silicato en porcentajes del 4-6%, siendo ligeramente superior este contenido para el residuo sólido obtenido a partir del clínker Cl-8 (2% ZnO, ZrO₂ y B₂O₃) que es de un 19% (Tabla 15). En los difractogramas obtenidos para los residuos sólidos de los clínkeres Cl-1 a Cl-8 se observa una línea de difracción de baja intensidad a un valor de desplazamiento de 2,763Å ($2\theta = 32,46^\circ$) que se asigna a la línea de difracción de mayor intensidad de la fase alita del clínker, confirmando la existencia de trazas de fases silicato en los residuos sólidos.

Los difractogramas de los residuos sólidos de los clínkeres Cl-1 (ZnO 0,5%) y Cl-2 (ZnO 2%) presentan un conjunto de líneas de difracción, de menor intensidad en el residuo con adición del 0,5% del óxido, a unos desplazamientos de 2,47 Å ($2\theta = 36,3^\circ$), 3,70 Å ($2\theta = 23,98^\circ$), asignadas a la fase mineralógica 3CaO·ZnO·2Al₂O₃. Esta fase es observada en el clínker Cl-1 (ZnO 2%); sin embargo, no se observa en el clínker con adición del 0,5% (1). El análisis mineralógico por DRX para los residuos sólidos de los clínkeres Cl-3 (0,5% ZrO₂) y Cl-4 (2% ZrO₂), muestra un conjunto de líneas de difracción, de menor intensidad para el residuo con adición del 0,5%, a unos valores de desplazamientos en (Å) de 4,01 Å ($2\theta = 22,13^\circ$) y 2,83 Å ($2\theta = 31,52^\circ$), asignadas a la fase

clinker to which 2% of the three oxides, ZnO, ZrO₂ and B₂O₃, had been added. The Bogue equations were used to calculate the mineral composition of the residues from the chemical findings (Table 15). Remnants of the silicate phases were observed in percentages ranging from 4 to 6%, except in Cl-8 (2% ZnO, ZrO₂ and B₂O₃), where it was slightly higher, at 19% (Table 15). A low intensity diffraction peak appearing at a shift value of 2.763 Å ($2\theta, 32.46$) on the diffractograms for the solid residues from clinkers Cl-1 to Cl-8, attributed to the higher intensity diffraction peak for the alite present in the clinker, confirmed the existence of traces of silicate phases in the solid residues.

The diffractograms for the solid residues from clinkers Cl-1 (0.5% ZnO) and Cl-2 (2% ZnO) exhibited a series of diffraction peaks, lower in intensity in the residue with 0.5% of the oxide added, at 2.47 Å ($2\theta, 36.3$) and 3.70 Å ($2\theta, 23.98$), attributed to 3CaO·ZnO·2Al₂O₃. This mineral phase was observed in clinker Cl-1 (2% ZnO), but not in the clinker containing the 0.5% addition (1). The XRD mineral analysis of the solid residues from clinkers Cl-3 (0.5% ZrO₂) and Cl-4 (2% ZrO₂) contained a series of diffraction peaks, lower in intensity in the residue with 0.5% of the oxide added, at shift values of 4.01 Å ($2\theta, 22.13$) and 2.83 Å ($2\theta, 31.52$), attributed to CaZrO₃. Note again that this phase was observed in

Tabla 15 / Table 15
Cálculo de las fases mineralógicas a partir del análisis químico aplicando las ec.de Bogue de los residuos sólidos obtenidos del tratamiento CH₃OH-Ac. salicílico de los clínkeres con adición de ZnO, ZrO₂ y B₂O₃.
Bogue calculation of the mineral phases based on the chemical analysis of the solid residues obtained by treating the clinkers containing ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ with CH₃OH-Salicylic acid.

Muestra / Sample	C ₃ S + C ₂ S fases silicato / silicate phases	C ₃ A	C ₄ AF
Cl-1 ZnO 0.5%	4.4	7.4	6.5
Cl-2 ZnO 2.0%	5.7	6.7	6.4
Cl-3 ZrO ₂ 0.5%	5.0	7.8	6.9
Cl-4 ZrO ₂ 2.0%	9.0	6.7	6.3
Cl-5 B ₂ O ₃ 0.5%	6.4	6.7	5.9
Cl-6 B ₂ O ₃ 2.0%	5.3	6.4	6.1
Cl-7 ZnO, ZrO ₂ , B ₂ O ₃ 0.5%	6.6	7.2	6.4
Cl-8 ZnO, ZrO ₂ , B ₂ O ₃ 2.0%	19.9	6.8	6.4

de CaZrO₃. Hay que indicar de nuevo que esta fase es observada en el clinker Cl-4 (2% ZrO₂), pero no en el clinker con adición del 0,5%. Los residuos sólidos obtenidos a partir de los clínkeres Cl-7 (0,5% ZnO, ZrO₂ y B₂O₃) y Cl-8 (2% ZnO, ZrO₂ y B₂O₃) presentan en el difractograma las líneas de difracción asignadas a las fases de CaZrO₃ y 3CaO·ZnO·2Al₂O₃. Estas fases no se observan en el clinker Cl-7.

A partir de los resultados del análisis por SEM/BSE/EDX de los clínkeres obtenidos de la adición del 2%, Cl-2 (2% ZnO), Cl-4 (2% ZrO₂) y Cl-6 (2% ZnO, ZrO₂ y B₂O₃), y el análisis químico de los residuos sólidos obtenidos tras ambos tratamientos (Tablas 11 y 14), podemos determinar la distribución de estos óxidos en las diferentes fases del clinker. En las Figuras 5, 6 y 7 se muestran algunas micrografías de los clínkeres obtenidas por SEM. En la Tabla 16 se comparan los resultados de la distribución de los óxidos ZnO y ZrO₂ en los clínkeres obtenidos por los métodos de separación de fases y por microscopía electrónica.

El análisis químico de los residuos sólidos obtenidos a partir de los tratamientos de separación sobre el clinker Cl-1 (ZnO 0,5%) (Tablas 11 y 14) muestra que el porcentaje de ZnO en ambos residuos se distribuye al 50%. Cuando la adición de este óxido aumenta hasta un 2%, se observa una pérdida de ZnO de un 16% tras los tratamientos de separación; esta disminución en el contenido de ZnO podría ser debida a la disolución parcial durante el tratamiento CH₃OH-Ac. salicílico de la fase 3CaO·ZnO·2Al₂O₃. El análisis químico de los residuos sólidos obtenidos del clinker Cl-2 (2% ZnO) muestra que el contenido en ZnO tras el tratamiento KOH-sacarosa, es de un 0,6%, siendo mayor para el sólido obtenido a partir del tratamiento CH₃OH-Ac. salicílico, residuo formado por C₃A, C₄AF y la fase 3CaO·ZnO·2Al₂O₃.

El microanálisis por EDX del clinker Cl-2 ZnO (2%) se presenta en la Tabla 16. En la Figura 5 se muestra la micrografía obtenida para este clinker. Las fases C₃S y

clinker Cl-4 (2% ZrO₂), but not in the clinker with the 0.5% addition. The diffractogram for the solid residues obtained from clinkers Cl-7 (0.5% ZnO, ZrO₂ and B₂O₃) and Cl-8 (2% ZnO, ZrO₂ and B₂O₃) contained diffraction peaks attributed to CaZrO₃ and 3CaO·ZnO·2Al₂O₃. These phases were not observed in the original clinker Cl-7.

The SEM/BSE/EDX analysis of the clinkers obtained by adding 2% of the oxides, i.e., Cl-2 (2% ZnO), Cl-4 (2% ZrO₂) and Cl-6 (2% ZnO, ZrO₂ and B₂O₃), and the chemical analysis of the solid residues remaining after both treatments (Tables 11 and 14), served as a basis to determine the distribution of these oxides in the clinker phases. Figures 5, 6 and 7 show SEM micrographs of the clinkers. Table 16 compares the distribution of ZnO and ZrO₂ in the clinkers as determined with the phase separation methods on the one hand and electron microscopy on the other.

The chemical analysis of the solid residues obtained after separating clinker Cl-1 (0.5% ZnO) (Table 11 and 14) showed that ZnO was distributed equally in the two residues. When the addition was raised to 2%, a 16% loss of ZnO was observed after separation. This decline in the ZnO content may be due to the partial dissolution of 3CaO·ZnO·2Al₂O₃ during CH₃OH-Salicylic acid treatment. A chemical analysis of the solid residues obtained from clinker Cl-2 (2% ZnO) showed a ZnO content of 0.6% after the KOH-sucrose treatment, but a higher value for the solid obtained with the CH₃OH-salicylic acid treatment. In this case, the residue consisted in C₃A, C₄AF and 3CaO·ZnO·2Al₂O₃.

The EDX microanalysis of clinker Cl-2 (2% ZnO) is also given in Table 16. Figure 5 shows the micrograph obtained for this clinker. Phases C₃S and C₂S can be

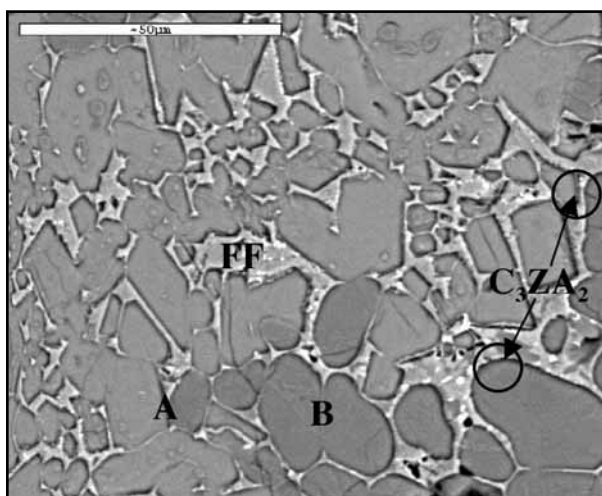


Figura 5. Micrografía de SEM del clinker Cl-2 (2% ZnO), A-Alita, B-Belita, FF-Fase intersticial, C₃ZA₂(3CaO·ZnO·2Al₂O₃).
Figure 5. SEM micrograph of clinker Cl-2 (2% ZnO). A-Alite, B-Belite, FF-Interstitial phase, C₃ZA₂(3CaO·ZnO·2Al₂O₃).

C_2S pueden ser distinguidas morfológicamente, además de por su composición química (relación Ca/Si). Las fases C_3A y C_4AF pueden ser diferenciadas a partir de su microanálisis. También se observan en el clínker cristales de pequeño tamaño y de aspecto brillante, que de acuerdo a su análisis químico corresponden a la fase de $3CaO \cdot ZnO \cdot 2Al_2O_3$, identificada también por DRX.

Se realizó un microanálisis del clínker Cl-2 (2% ZnO), para ello se analizaron 7 cristales de C_3S y el mismo número de C_2S . Los resultados obtenidos a partir del microanálisis indican que el contenido de ZnO en la fase alita, C_3S , es alrededor de un 80% superior al contenido en ZnO que presenta la fase de silicato bicalcico, C_2S . El microanálisis por EDX de la fase intersticial del clínker, C_3A y C_4AF , muestra que el contenido de ZnO es del 0,7%, fijándose alrededor de un 70% de este óxido en la fase C_4AF y sólo un 30% en la fase C_3A .

Comparando los resultados obtenidos a partir del análisis químico de los residuos sólidos y el estudio de la muestra de partida por microscopía electrónica, se observa que el contenido en ZnO obtenido a partir del análisis químico del residuo sólido tras el tratamiento CH_3OH -Ac. salicílico (C_3A y C_4AF) es mayor al obtenido por EDX. Esta diferencia es debida a la parcial insolubilidad en este tratamiento de la fase $3CaO \cdot ZnO \cdot 2Al_2O_3$. Los resultados del análisis químico del residuo sólido muestran el contenido total de ZnO, incluyendo el de la fase $3CaO \cdot ZnO \cdot 2Al_2O_3$, siendo por ello el contenido en ZnO superior al obtenido por EDX. Por ello es necesario el estudio por microscopía electrónica del clínker. Sin embargo, el contenido de ZnO en las fases silicato ($C_3S + C_2S$) por ambos métodos de análisis es similar, esto podría ser debido a la total solubilización de la fase formada por el zinc, $3CaO \cdot ZnO \cdot 2Al_2O_3$, durante el tratamiento KOH-sacarosa.

El análisis químico de los residuos sólidos obtenidos tras los tratamientos de separación de los clínkeres Cl-3 (ZrO_2 0,5%) y Cl-4 (ZrO_2 2%) muestra que este óxido se distribuye en igual porcentaje entre las fases silicato y las fases aluminato y ferrito del clínker, siendo la suma del contenido en ZrO_2 para ambos residuos sólidos superior al adicionado al crudo. Esto podría ser debido a la baja solubilidad de la fase de $CaZrO_3$ en ambos métodos de separación.

En la Figura 6 se muestran las micrografías obtenidas para el clínker Cl-4 (2% ZrO_2). En esta micrografía se diferencian las fases silicato del clínker (C_3S y C_2S) y la fase intersticial, C_3A y C_4AF . En esta fase intersticial se aprecian zonas más brillantes que tienen un mayor contenido en Fe_2O_3 y ZrO_2 . El clínker Cl-4 muestra también grandes partículas blancas; sobre la superficie

distinguished both morphologically and by their chemical composition (Ca : Si ratio). Phases C_3A and C_4AF can be differentiated by microanalysis. Small, shiny crystals were also observed in the clinker; they were identified by chemical analysis to be $3CaO \cdot ZnO \cdot 2Al_2O_3$, also detected in the XRD scans.

A microanalysis was performed on clinker Cl-2 (2% ZnO). To this end, seven C_3S and seven C_2S crystals were analyzed. The microanalysis results revealed that the ZnO content in the alite phase (C_3S) was around 80% higher than the ZnO content in the dicalcium silicate phase (C_2S). According to the EDX microanalysis of the interstitial phase of the clinker, C_3A and C_4AF , the ZnO content was 0.7%. Around 70% of this oxide was found in the C_4AF phase and only 30% in the C_3A phase.

A comparison of the chemical analysis of the solid residues and the electron microscopic study of the original sample showed that the ZnO content found was higher with the former (after CH_3OH -Salicylic acid treatment, i.e., C_3A and C_4AF) than with the latter. This difference was due to the partial insolubility of $3CaO \cdot ZnO \cdot 2Al_2O_3$ in this medium. Chemical analysis of the solid residue detects all the ZnO present, including the content in $3CaO \cdot ZnO \cdot 2Al_2O_3$; this total would logically be greater than the content found with EDX techniques. These results made it necessary to study the clinker under with electron microscopic techniques. The ZnO content found in the silicate phases ($C_3S + C_2S$) with the two methods of analysis was similar, however, due perhaps to the complete dissolution of the phase formed by the zinc, $3CaO \cdot ZnO \cdot 2Al_2O_3$, during KOH-sucrose treatment.

Chemical analysis of the post-separation solid residues obtained from clinkers Cl-3 (0.5% ZrO_2) and Cl-4 (2% ZrO_2) showed that the oxide was distributed evenly across the silicate, aluminato and ferrite phases. The sum of the ZrO_2 content in the two solid residues was higher than the amount added to the raw mix. This could be due to the low solubility of the $CaZrO_3$ in both separation media.

Figure 6 shows the micrographs for clinker Cl-4 (2% ZrO_2). The silicate phases (C_3S and C_2S) can be distinguished from the interstitial phase (C_3A and C_4AF) in this micrograph. The shiny areas in the interstitial phase are indicative of higher Fe_2O_3 and ZrO_2 contents. Clinker Cl-4 also exhibited large, white particles with smaller, shiny particles attached to their surface

de éstas se observan partículas de menor tamaño con un aspecto más brillante (Figura 6). El microanálisis por EDX de estos dos tipos de partículas indica que éstas están formadas por Ca, Zr y O, y corresponden al CaZrO₃. Las partículas de menor tamaño y más brillantes presentan un contenido en ZrO₂ ligeramente mayor.

(Figure 6). EDX microanalysis of these two types of particles revealed that they comprise Ca, Zr and O and correspond to CaZrO₃. The smaller, shinier particles had a slightly higher ZrO₂ content.

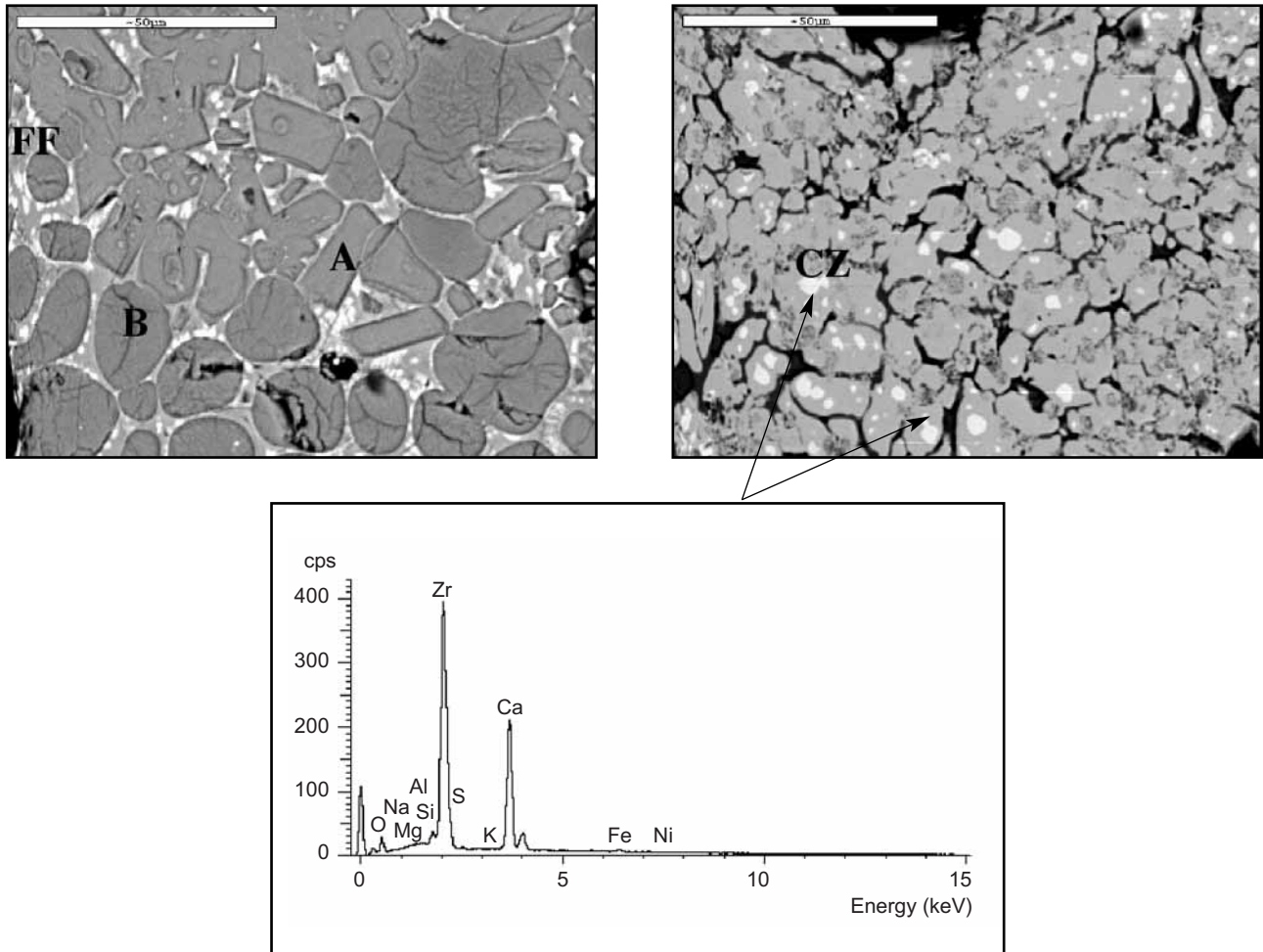


Figura 6. Micrografía de SEM del clinker CI-4 (2% ZrO₂) y microanálisis del CaZrO₃. A-Alita, B-Belita, FF-Fase intersticial, CZ- CaZrO₃.

Figure 6. SEM micrograph of clinker CI-4 (2% ZrO₂) and microanálisis of CaZrO₃. A-Alite, B-Belite, FF-Interstitial phase, CZ-CaZrO₃.

Los resultados del análisis por EDX (Tabla 16) del clinker CI-4 (2% ZrO₂) muestran que el ZrO₂ no se fija en las fases silicato C₃S y C₂S del clinker. El microanálisis de la fase intersticial indica que se fija un 0,6% de este óxido, distribuyéndose al 50% entre las fases C₃A y C₄AF. Como era de esperar, los resultados obtenidos del microanálisis del clinker CI-4 por EDX son diferentes del análisis químico de los residuos sólidos obtenidos tras los tratamientos de separación; esto es debido a que el análisis químico del residuo incluye el ZrO₂ de la fase de CaZrO₃, fase que presenta baja solubilidad en los tratamientos de separación.

The EDX analysis (Table 16) of clinker CI-4 (2% ZrO₂) showed that the ZrO₂ was not fixed in either C₃S or C₂S. According to the microanalysis of the interstitial phase, 0.6% of this oxide was fixed and distributed evenly between C₃A and C₄AF. As expected, the EDX microanalysis findings for clinker CI-4 differed from the chemical analysis of the solid residues obtained after the separation treatments. The explanation is that the chemical analysis of the residue includes the ZrO₂ in CaZrO₃, and this phase is scantily soluble in the separation media.

Tabla 16 / Table 16

Distribución de los ZnO y ZrO₂ adicionados al crudo a partir del método de separación de fase y el estudio por microscopía electrónica.
Distribution of the ZnO and ZrO₂ added to the raw mix, based on phase separation method and electron microscopy.

Muestra / Sample	SEM / BSE/EDX (%)						MÉTODOS DE SEPARACIÓN / SEPARATION METHODS (%)			
	C ₃ S		C ₂ S		C ₃ A + C ₄ AF		KOH/Suc. (C ₃ S + C ₂ S)		CH ₃ OH/Salic. Ac. (C ₃ A + C ₄ AF)	
	ZnO	ZrO ₂	ZnO	ZrO ₂	ZnO	ZrO ₂	ZnO	ZrO ₂	ZnO	ZrO ₂
Cl-2 ZnO 2%	0.5	–	0.1	–	0.7	–	0.6	–	0.9	–
Cl-4 ZrO ₂ 2%	–	0.0	–	0.0	–	0.6	–	1.3	–	1.3
Cl-8 ZnO, ZrO ₂ , B ₂ O ₃ 2%	0.3	0.0	0.2	0.0	1.1	1.5	0.5	1.0	1.4	1.4

El análisis químico de los sólidos obtenidos tras los tratamientos de separación de los clínkeres Cl-5 (0,5% B₂O₃) y Cl-6 (2% B₂O₃) no muestra pérdidas por disolución de B₂O₃. Además, a través de DRX no se observa la formación de ninguna fase cristalina en la que esté presente el boro (3), siendo éste un óxido con gran capacidad fundente (14). De acuerdo a los resultados obtenidos en la primera parte de este trabajo de investigación, el B₂O₃ adicionado al crudo se volatiliza parcialmente, permaneciendo fijado en el clínker solamente un 0,27% de óxido en el clínker Cl-5 y un 0,58% en el Cl-7. El análisis químico de los residuos sólidos obtenidos tras los tratamientos de separación del clínker Cl-5 (0,5% de B₂O₃) muestra que el 81% del B₂O₃ que permanece en el clínker se encuentra en el residuo sólido obtenido tras el tratamiento KOH-Sacarosa, formado principalmente por las fases silicato (C₃S y C₂S). En el clínker Cl-6 (2% B₂O₃), el porcentaje de fijación en las fases silicato aumenta al 98%. Los resultados obtenidos a partir del análisis químico de los residuos sólidos indican que el B₂O₃ se fija principalmente en las fases silicato del clínker, componente mayoritario del residuo tras el método KOH-sacarosa.

Los resultados obtenidos de la distribución del ZnO, ZrO₂ y B₂O₃ en las fases del clínker, a partir del análisis químico de los residuos sólidos tras los tratamientos de separación de los clínker Cl-7 (0,5% ZnO, ZrO₂ y B₂O₃) y Cl-8 (2% ZnO, ZrO₂ y B₂O₃), muestran la misma tendencia que la adición individual de cada uno de los óxidos.

En la Figura 7 se muestran las micrografías obtenidas para el clínker Cl-8 (2% ZnO, ZrO₂ y B₂O₃). En este clínker se han observado por BSE/EDX las fases mineralógicas 3CaO·ZnO·2Al₂O₃ y CaZrO₃.

La distribución del ZnO y ZrO₂ en las fases silicato (C₃S y C₂S) del clínker sigue el mismo patrón descrito para la adición de cada uno de los óxidos de manera individual. Sin embargo, se observa un aumento en la fijación para ambos óxidos en las fases C₃A y C₄AF, siendo mayor el contenido de estos óxidos en la fase ferrítica del clínker. Este aumento del contenido de los óxidos en la fase C₃A y C₄AF puede ser debido al mayor contenido de ambas que presenta el clínker Cl-8.

Chemical analysis of the solids obtained after phase separation in clinkers Cl-5 (0.5% B₂O₃) and Cl-6 (2% B₂O₃) showed no dissolution-mediated losses of B₂O₃. Furthermore, none of the crystalline phases identified by XRD contained boron (3) and boric oxide has a high flux potential (14). According to the results obtained in the first part of this study, part of the B₂O₃ added to the raw mix volatilized, with only 0.27% remaining in clinker Cl-5 and 0.58% in Cl-7. Further to the chemical analysis of the solid residues obtained upon separation of clinker Cl-5 (0.5% B₂O₃), 81% of the B₂O₃ remaining in the clinker was found in the solid residue obtained with KOH-sucrose, which primarily comprised the two silicate phases (C₃S and C₂S). In clinker Cl-6 (2% B₂O₃), this percentage rose to 98%.

ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ distribution in the clinker phases, according to the chemical analysis of the solid residues from clinkers Cl-7 (0.5% ZnO, ZrO₂ and B₂O₃) and Cl-8 (2% ZnO, ZrO₂ and B₂O₃), followed the pattern observed for the individual additions.

Figure 7 shows the micrographs for clinker Cl-8 (2% ZnO, ZrO₂ and B₂O₃). BSE/EDX microscopy detected the presence of 3CaO·ZnO·2Al₂O₃ and CaZrO₃ in this clinker.

The distribution of ZnO and ZrO₂ in the silicate phases (C₃S and C₂S) followed the pattern described for the individual addition of each of the oxides. The fixation of both oxides in C₃A and C₄AF was greater, however, and their content in the ferritic phase was also higher. The increase in the concentration of these oxides in C₃A and C₄AF may be due to their higher content in clinker Cl-8.

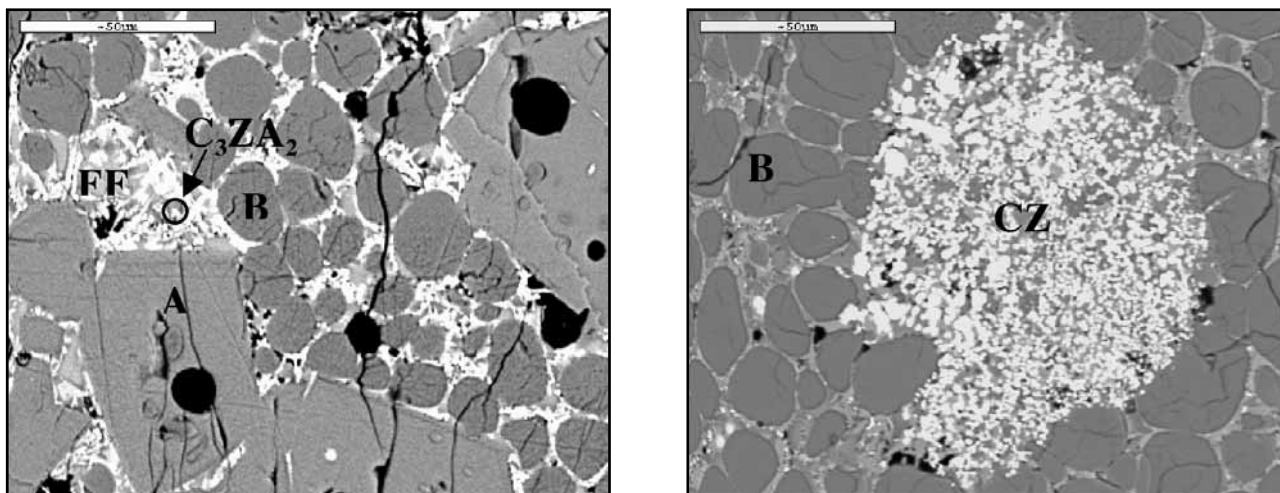


Figura 7. Micrografía de SEM del clinker CI-8 (2% ZnO, ZrO₂, B₂O₃). A-Alita, B-Belita, FF-Fase intersticial, CZ (CaZrO₃), C₃ZA₂ (3CaO·ZnO·2Al₂O₃).
Figure 7. SEM micrograph of clinker CI-8 (2% ZnO, ZrO₂, B₂O₃). A- Alite, B-Belite, FF-Interstitial phase, Fe-Ferritic phase, CZ (CaZrO₃), C₃ZA₂ (3CaO·ZnO·2Al₂O₃).

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede indicar que los métodos de separación de fases, KOH-Sacarosa y CH₃OH-Ac. salicílico, por sí solos, no son adecuados para conocer la distribución de los ZnO y ZrO₂, debido a la insolubilidad de las fases formadas a altos contenidos de estos óxidos, siendo necesario complementar los métodos de separación de fases con estudios microestructurales y microanálisis.

4. CONCLUSIONES

Las conclusiones que podemos extraer de este trabajo son:

- La separación selectiva de las fases C₃A y C₄AF se logra aplicando el tratamiento KOH-Sacarosa durante un tiempo de reacción de 5 minutos.
- La mayor separación selectiva de las fases C₃S y C₂S del clinker se consigue aplicando el tratamiento CH₃OH-Ac. salicílico durante 3 horas y 30 minutos.
- A través de los métodos de separación selectivos no es posible conocer cómo se distribuyen en las fases del clinker el ZnO y el ZrO₂ adicionados al crudo, debido a la parcial insolubilidad de las fases 3CaO·ZnO·2Al₂O₃ y CaZrO₃ formadas en el clinker, siendo necesario complementar los métodos de separación de fases con estudios microestructurales y microanálisis por SEM/BSE/EDX.
- Adiciones del 2% del ZnO al crudo se fijan principalmente en las fases del clinker C₃A y C₄AF. Además, el ZnO adicionado forma la fase 3CaO·ZnO·2Al₂O₃ insoluble en el tratamiento de separación CH₃OH-Ac. salicílico.
- Adiciones del 2% de ZrO₂ no se fijan en las fases silicato y se encuentran fijadas en las fases C₃A y C₄AF. Además, el ZrO₂ adicionado forma la fase CaZrO₃

The present findings show that due to the insolubility of the phases formed in the presence of high oxide levels, the KOH-sucrose and CH₃OH-Salicylic acid phase separation methods are not sufficient in and of themselves to determine ZnO and ZrO₂ distribution, and must be supplemented with microstructural studies and microanalysis.

4. CONCLUSIONS

The following conclusions can be drawn from this study:

- *C₃A and C₄AF can be selectively separated from clinker by treating the raw mix with KOH-sucrose for five minutes.*
- *The C₃S and C₂S were selectively separated most effectively by treating the clinker with CH₃OH-Salicylic acid for three hours and 30 minutes.*
- *Selective separation methods fail to reveal how ZnO and ZrO₂ added to the raw mix are distributed in the clinker phases, due to the partial insolubility of the 3CaO·ZnO·2Al₂O₃ and CaZrO₃ formed in the clinker. These phase separation methods must be supplemented with microstructural studies and SEM/BSE/EDX microanalysis.*
- *When 2% ZnO is added to the raw mix, it is primarily retained by the C₃A and C₄AF present in the clinker. Furthermore, the ZnO added forms 3CaO·ZnO·2Al₂O₃, which is insoluble in CH₃OH-salicylic acid.*
- *When 2% ZrO₂ is added, it is not retained by the silicate phases but remains fixed in the C₃A and C₄AF. Furthermore, the ZrO₂ added forms CaZrO₃, which is*

que es insoluble en ambos tratamientos de separación, CH₃OH-Ac. salicílico y KOH-sacarosa.

- El B₂O₃ adicionado independientemente de la concentración adicionada al crudo, se fija mayoritariamente en las fases silicato del clínker.
- La distribución en estos óxidos en las fases mineralógicas del clínker cuando se adicionan conjuntamente al crudo, presentan una distribución similar que la adición individual de cada uno de ellos.

insoluble in both separation media, CH₃OH-Salicylic acid and KOH-sucrose.

- *Regardless of the concentration added to the raw mix, most of the B₂O₃ is retained in the silicate phases.*
- *The distribution of these oxides in the mineral phases when they are jointly added to the raw mix is similar to the pattern observed for each one individually.*

AGRADECIMIENTOS

Las autoras de este trabajo agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) la financiación de los proyectos CTM2004-06619-CO2-01 y 02/TECNO, dentro de los cuales se han realizado las investigaciones. Asimismo, I. García-Díaz agradece al MEC la concesión de la beca FPI y M. Palacios agradece al CSIC la concesión de su contrato I3P.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was funded by the Spanish Ministry of Education and Science (MEC) under grants for projects CTM2004-06619-CO2-01 and 02/TECNO. I. García-Díaz worked under an MEC Research Personnel Trainee grant, and M. Palacios under a Spanish Council for Scientific Research (CSIC) integrated employability pathway contract.

BIBLIOGRAFÍA / BIBLIOGRAPHY

- (1) Puertas, F.; Barba, A.; Gazulla, M. F.; Gómez, M. P.; Palacios, M. y Martínez-Ramírez, S.: "Ceramic wastes as raw materials in Portland cement clinker fabrication. characterization and alkaline activation", *Mater. Construcc.*, vol. 56, nº 281 (2006), pp. 73-84.
- (2) Puertas, F.; García-Díaz, I.; Barba, A.; Gazulla, M. F.; Palacios, M.; Gómez, M. P. y Martínez-Ramírez, S.: "Ceramic wastes as alternative raw materials for the portland cement clinker production", *Cem. Concr. Comp.*, vol. 30 (2008), pp. 798-805. doi:10.1016/j.cemconcomp.2008.06.003
- (3) García-Díaz, I.; Puertas, F.; Gazulla, M. F.; Gómez, M. P. y Palacios, M.: "Effect of ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ on clinkerization process. Part I. Clinkerization reactions and clinker composition", *Mater. Construcc.*, vol. 58, nº 292 (2008), pp. 81-99.
- (4) Gutteridge, W. A.: "On the dissolution of the interstitial phases in Portland cement", *Cem. Concr. Res.*, vol. 9 (1979), pp. 319-324. doi:10.1016/0008-8846(79)90124-8
- (5) Treviño, F. y Blanco, M. T.: "Determinación de la composición mineralógica del clínker por microscopía cuantitativa, disolución de fases y difracción de rayos X", *Mater. Construcc.*, vol. , nº 190-191 (1983), pp. 103-114.
- (6) Mander, J. E.; Adams, L. D. y Larkin, E. E.: "A method for the determination of some minor compounds in Portland cement and clinker by X-Ray Diffraction", *Cem. Concr. Res.*, vol. 4 (1979), pp. 533-544. doi:10.1016/0008-8846(74)90004-0
- (7) Klemm, W. A. y Skalny, J.: "Selective dissolution of clinker minerals and its application", XII Confererence on silicate Industry and silicate science, Technical Report, Budapest (1977), pp. 77-32.
- (8) Guagliang, X.; Wenx, H. I.; Zhongyuan, L. y Guangren, Q.: "The effect of ZnO on burning of Portland cement clinker in rapid heating-up burning", 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi (1992), pp. 372-378.
- (9) Kakali, G.; Kasselouri, V. y Parissakis, G.: "Investigation of the effect of Mo, Nb, W and Zr oxides on the formation of Portland cement clinker", *Cem. Concr. Res.*, vol. 20 (1990), pp. 131-138. doi:10.1016/0008-8846(90)90123-F
- (10) Kakali, G.; Kasselouri, V. y Parissakis, G.: "Hydration and strength development of cement produced from raw mixes containing MoO₃, Nb₂O₅, WO₃ and ZrO₂", *Cem. Concr. Res.*, vol. 19 (1989), pp. 968-972. doi:10.1016/0008-8846(89)90110-5
- (11) Ghose, A. y Barnes, P.: "Electron microprobe analysis of Portland cement clinker", *Cem. Concr. Res.*, vol. 9 (1979), pp. 747-755. doi:10.1016/0008-8846(79)90070-X
- (12) Harrisson, A. M.; Taylor, H. F. W. y Winter, N. B.: "Electron-optical analysis of phases in Portland cement clinker, with some observations on the calculation of quantitative phase composition", *Cem. Concr. Res.*, vol. 15 (1985), pp. 775-780. doi:10.1016/0008-8846(85)90142-5
- (13) Taylor, H. F. W.: "Cement Chemistry", segunda edición (1997).
- (14) Fernández Navarro, J. M.: "El Vidrio", Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, editado por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid (2003).

* * *