

# **Empleo de combustibles alternativos en la fabricación de cemento. Efecto en las características y propiedades de los clíkeres y cementos**

## ***Use of alternative fuels in cement manufacture. Effect on clinker and cement characteristics and properties***

**F. PUERTAS, M. T. BLANCO-VARELA**

Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC)

Persona de contacto/Corresponding author: puertasf@ietcc.csic.es

Fecha de recepción: 29-IX-03

Fecha de aceptación: 12-XII-03

ESPAÑA

### **RESUMEN**

*Se han estudiado clíkeres y cementos obtenidos en procesos industriales que han utilizado combustibles convencionales y combustibles alternativos (harinas cárnica, neumáticos usados y mezclas de ambos). Los resultados obtenidos han demostrado que los clíkeres fabricados con los combustibles alternativos no presentan diferencias significativas en la composición mineralógica respecto a los obtenidos con combustibles convencionales. Los contenidos de metales pesados en los clíkeres procedentes de la misma fábrica (a excepción de los contenidos en Zn en aquéllos que utilizan neumáticos) son muy similares o incluso inferiores a los fabricados con combustibles convencionales. Los análisis mineralógico y morfológico de los clíkeres no evidencian diferencias asignables al tipo de combustible utilizado.*

*Todos los cementos estudiados cumplen las normativas vigentes, tanto en relación a las características físicas como a las especificaciones químicas. El comportamiento mecánico de los cementos está ajustado a norma y es independiente del tipo de combustible utilizado. Finalmente, el comportamiento reológico de las pastas de cemento no se ve afectado por el tipo de combustible utilizado.*

**PALABRAS CLAVE:** clíker, cemento portland, fabricación de cemento, residuos, propiedades.

### **SUMMARY**

*This paper compares industrial clinker and cement produced using conventional and alternative fuels (animal meal, tyres or a mixture of the two). The results show no relevant differences in terms of mineralogical composition between the clinker manufactured with alternative fuels and the product obtained using conventional fuel. Clinker produced with alternative fuels at any one factory have a very similar or even lower content in heavy metals than the product manufactured with conventional fuel in the same plant (with the sole exception of Zn when the alternative fuel used is shredded tyres). Mineralogical and morphological analyses reveal no significant differences between the two types of products that can be attributed to the type of fuel used in their manufacture.*

*All six types of cement studied are compliant with the existing legislation as regards both physical and chemical properties. Cement compressive strength is found to be to legal standards regardless of the type of fuel used. Finally, the rheological properties of the cement paste are observed to be unaffected by the type of fuel.*

**KEYWORDS:** clinker, portland cement, manufacture of cement, wastes, properties.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las fábricas de cemento han resultado ser un medio adecuado y controlado para el reciclado y valorización energética de una gran cantidad de residuos sólidos y líquidos. La composición y naturaleza de los residuos es muy variada, abarcando desde los más inocuos hasta los de cierta peligrosidad. En el proceso de fabricación de cemento estos residuos pueden ser utilizados como sustitutos parciales de los combustibles convencionales, de las materias primas integrantes del crudo (1).

Las características del horno de clínker (alta temperatura de llama y gases, tiempo de permanencia alto, sistema de suspensión en los intercambiadores de calor, etc.) resultan muy adecuadas para la valorización energética de esos residuos. Los hornos de clínker tienen ventajas evidentes, tales como:

a) Elevada temperatura. La temperatura en el quemador principal puede alcanzar los 2.000 °C y la permanencia de entre 2 y 6 segundos a la temperatura de clínkerización (1.450-1.480 °C) en una atmósfera oxidante, aseguran una destrucción total de los componentes orgánicos de los residuos.

b) Reducción en las emisiones de CO<sub>2</sub> del país. Dependiendo del grado de sustitución del combustible alternativo se puede producir una reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero a nivel nacional ya que se evita la fermentación de residuos en vertederos.

c) No generación de nuevos residuos o cenizas. La fabricación de cemento no produce ningún tipo de residuo sólido. La fracción mineral de los combustibles alternativos se incorpora al clínker por tener similar composición.

d) Neutralización de gases ácidos. Los gases ácidos son neutralizados en contacto con el medio fuertemente alcalino de los componentes del clínker.

El empleo de estos residuos en el proceso de fabricación de clínker implica la toma de una serie de medidas necesarias de control para garantizar:

- 1) La calidad del clínker y los cementos. Los clíkeres y cementos deben de cumplir las exigencias requeridas en las normativas vigentes.
- 2) Control de las emisiones en chimeneas.
- 3) Protección y seguridad del personal de las fábricas.

La utilización en Europa de combustibles alternativos en la fabricación de cemento es muy superior a la existente en España, pese a que las instalaciones y procesos son

## 1. INTRODUCTION

*Cement manufacture has proved to be a process particularly well suited to recycling and conducting energy valuations on many different types of liquid and solid waste under controlled conditions. Varying in composition and nature from innocuous to somewhat hazardous, such waste may partially substitute conventional fuel and raw material (1) in cement plants.*

*Clinker kiln characteristics (high flame and gas temperatures, long residence times, suspension preheater systems) make them especially apt for energy valuation of the fuel used. The obvious advantages to the use of clinker kilns include:*

*a) High temperatures. Temperatures in the main burner of up to 2000 °C and residence for two to six seconds at clinkerization temperatures (1450-1480 °C) in an oxidising atmosphere ensure total destruction of the organic components in the waste.*

*b) Reduction of CO<sub>2</sub> emissions. Depending on the portion of conventional fuel that can be replaced by alternative fuel, overall greenhouse gas emissions may be reduced, since disposing of waste in this manner lowers the volume of rubbish dump fermentation.*

*c) No new waste or ash. No solid waste is produced in cement manufacture. Since the composition of the mineral fraction of alternative fuels is the same as the composition found in the clinker itself, these minerals are incorporated into the final product.*

*d) Neutralisation of acid gases. Acid gases are neutralised as they come into contact with the highly alkaline medium generated by clinker components.*

*Control measures must be taken when such waste is used in clinker manufacturing to guarantee:*

- 1) Clinker and cement quality, which must conform to existing legal requirements.
- 2) Exhaust stack emissions.
- 3) Factory employee protection and safety.

*Alternative fuels are used more widely to manufacture cement in the rest of Europe than in Spain, although the facilities and processes involved are much the*

idénticos. Las causas de esta diferencia son múltiples y están relacionadas con la falta de sistemas de recogida, selección y gestión de los residuos, oposición de ciertos sectores sociales que ven amenazas de tipo medioambiental, etc.

En países como Suiza (2) las primeras aproximaciones a la utilización de residuos como combustibles alternativos en la fabricación de cemento se produjeron a principio de los noventa. En este país, durante el año 2001 más del 40% de la energía empleada en la fabricación de cemento ha procedido de combustibles alternativos. Las previsiones en el 2002, en algunas plantas de cemento, pueden ascender hasta el 75%.

En Francia, Bélgica y Noruega estos niveles de sustitución superan el 30%, situándose la media europea por encima del 13%. En el caso de España -y son datos del 2001 (3)-, únicamente se sustituye el 2% de los combustibles por residuos.

En este trabajo se estudia la calidad de los clíkeres y cementos españoles obtenidos en procesos industriales en los que se han utilizado combustibles alternativos, estableciendo las diferencias o semejanzas con aquellos fabricados con combustibles convencionales.

## 2. EXPERIMENTAL

El estudio se ha realizado sobre las siguientes muestras procedentes de tres fábricas de cemento, denominadas A, B y C:

- Clíker (sin moler) producido sin combustibles alternativos
- Clíker (sin moler) producido con combustibles alternativos
- Cemento comercial Tipo I elaborado a partir de clíker sin combustibles alternativos
- Cemento comercial Tipo I elaborado a partir de clíker con combustibles alternativos

Los combustibles alternativos utilizados en estas fábricas eran diferentes y se podían agrupar en los siguientes tres tipos: harinas cárnica (fábrica A), neumáticos troceados (fábrica B) y una mezcla de neumáticos y harinas cárnica (fábrica C). El porcentaje de sustitución fue superior al 10% del combustible tradicional.

La toma de muestra se realizó teniendo en cuenta unas normas previas establecidas que garantizaran la procedencia de cada muestra.

Los estudios realizados fueron:

- a) Sobre clíkeres: se determinó la composición química de los clíkeres, lo que incluye: Óxidos

*same. The reasons for this difference are many and varied, ranging from inadequacies in waste management (selective collection, etc.) to social opposition out of concern for possible environmental impact.*

*In countries such as Switzerland (2), waste first began to be used as an alternative fuel in cement manufacture in the early nineteen nineties. By 2001, over 40% of the energy consumed in this process was provided by alternative fuels, a figure that was expected to grow to up to 75% in some cement factories in 2002.*

*In France, Belgium and Norway, over 30% of the energy comes from alternative sources. The European average stands at over 13%, whilst in Spain waste only accounts for 2% of the total fuel used (figure for 2001)(3).*

*The present study assesses the quality of the clinker and cement produced industrially in Spain with alternative fuels and compares these products to their analogues manufactured with conventional fuel only.*

## 2. EXPERIMENTAL

*The study was conducted on material produced in three cement factories, identified here as A, B and C, as follows:*

- Clinker (unground) produced with conventional fuel only*
- Clinker (unground) produced with alternative fuels*
- Type I commercial cement made from conventional fuel only clinker*
- Type I commercial cement made from alternative fuel clinker*

*Different types of alternative fuel were used by each of the factories, as follows: animal meal (factory A), shredded tyres (factory B) and a mixture of tyres and animal meal (factory C). The percentage of fuel substitution was inferior to 10% by weight.*

*Sampling was conducted to previously established rules to guarantee the identity of the source of each sample.*

*The studies conducted were:*

- a) On clinker: the chemical composition was determined, including: Main oxides ( $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,*

fundamentales ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ , de acuerdo a la norma UNE-EN 196-2), álcalis,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ , por Absorción Atómica, cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) por métodos potenciométricos, UNE 80213 y  $\text{P}_2\text{O}_5$ , a través de Espectroscopía de Plasma con Acoplamiento Inductivo (ICP) (4). También se determinó el contenido del óxido de calcio libre en los clínkeres, mediante el método del etilenglicol (UNE 80243:1986). Metales pesados ( $\text{Cd}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Zn}$  y  $\text{Ba}$ ), determinados a través de ICP. Análisis mineralógico, determinación cuantitativa de las fases cristalinas del clínker a través de Difracción de Rayos X. Ánalisis morfológico, estudio del tamaño y forma de los cristales de alita, belita y fase intersticial (aluminatos y ferritos) por microscopía óptica de luz reflejada.

b) Sobre cementos: determinación de la demanda de agua, del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen, de acuerdo a la norma UNE-EN 196-3. También se determinaron el peso específico y la superficie específica Blaine. Resistencias mecánicas a 2 y 28 días, de acuerdo a la norma UNE-EN 196-1. Contenido en  $\text{SO}_3$ , residuo insoluble, pérdida por calcinación, contenido en cloruros, de acuerdo a las normas UNE-EN-196-2 y UNE 80213. Finalmente, se determinaron los parámetros reológicos: viscosidad plástica y el esfuerzo umbral de cizalladura en las pastas de cemento.

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Estudios sobre clínkeres

##### Análisis químicos. Composición química

En la Tabla 1 se muestran los resultados del análisis químico de los clínkeres. También se presentan los resultados de los contenidos de  $\text{CaO}$  libre y la composición mineralógica potencial calculada a partir de las ecuaciones de Bogue.

Los resultados de la Tabla 1 muestran que los clínkeres fabricados con los combustibles alternativos no tienen diferencias significativas en su composición química con relación a los correspondientes obtenidos utilizando combustibles convencionales. Esto se observa en todos los casos, independientemente del tipo de combustible utilizado.

En relación con la composición mineralógica tampoco se observan diferencias muy significativas, especialmente en los clínkeres de las fábricas A y B. Algunas diferencias se observan en los clínkeres de la fábrica C, con mayores contenidos en alita y menores en belita en el clínker fabricado con el combustible convencional. La suma total de silicatos es prácticamente idéntica en ambos materiales

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ , pursuant to Spanish standard UNE-EN 196-2), alkalis, ( $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{K}_2\text{O}$ ), by Atomic Absorption; chlorides ( $\text{Cl}^-$ ) by potentiometric methods (Spanish standard UNE 80213); and  $\text{P}_2\text{O}_5$ , by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP) (4). The free calcium oxide content was also determined with ethylenglycol (Spanish standard UNE 80243:1986). Heavy metals ( $\text{Cd}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Zn}$  and  $\text{Ba}$ ), were determined with ICP. Mineralogical analysis, crystalline phases were quantitatively determined with X-Ray Diffraction methods. Morphological analysis, the size and shape of alite, belite and the interstitial phase (aluminates and ferrites) were studied by reflected light microscopy.

b) On cement: water demand, setting time and volume stability, as specified in Spanish standard UNE-EN 196-3. The specific weight and Blaine specific surface area were also determined. The mechanical strength of 2 and 28days old cement was found as described in Spanish standard UNE-EN 196-1. The methodology recommended in Spanish standards UNE-EN-196-2 and UNE 80213 was used to find  $\text{SO}_3$  content, insoluble waste, loss on ignition and chloride content. Finally, the rheological properties of the cement paste, namely plastic viscosity and threshold shear stress, were determined.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Clinker studies

##### Chemical analysis. Chemical composition

The results of the chemical analysis of the clinkers are given in Table 1, which also shows the free  $\text{CaO}$  content and the mineralogical composition as calculated with the Bogue equations.

The data in this table show no significant differences in the chemical composition of the clinker manufactured with alternative as opposed to conventional fuel. This result is observed consistently across the table, irrespective of the type of alternative fuel used.

Nor are very significant differences found in the mineralogical composition of alternative and conventional fuel clinker, particularly as far as the factory A and B products are concerned. Certain differences are observed in the factory C alternative clinker, which has a higher alite and lower belite content than its conventional fuel analogue. Total silicate is practically the same in both materials.

TABLA 1/*TABLE 1*  
 Composición química de los clíkeres (% en peso). Composición mineralógica potencial  
*Chemical composition of clinkers (% wt). Potential mineralogical composition*

COMPONENTES (COMPONENTS)	A SIN (WITHOUT)	A CON (WITH)	B SIN (WITHOUT)	B CON (WITH)	C SIN (WITHOUT)	C CON (WITH)
SiO <sub>2</sub>	20.78	20.62	20.70	21.37	20.98	21.36
CaO	65.07	64.05	65.34	65.93	66.20	65.95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.25	6.41	5.60	5.73	5.85	5.51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.12	2.99	3.44	3.60	1.95	2.54
MgO	2.22	2.36	1.17	1.13	1.45	0.85
SO <sub>3</sub>	1.61	1.46	1.70	0.58	1.07	1.22
Na <sub>2</sub> O	0.37	0.31	0.36	0.34	0.49	0.50
K <sub>2</sub> O	0.96	0.81	0.90	0.62	0.47	0.78
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.08	0.13	0.04	0.04	0.07	0.11
Cl <sup>-</sup>	0.003	0.006	0.009	0.002	0.004	0.009
TOTAL	100.46	99.15	99.75	99.34	98.53	98.83
CaO libre (Free CaO)	1.07	0.40	1.14	0.49	1.03	1.54
COMPOSICIÓN MINERALÓGICA (BOGUE) (%) <i>MINERALOGICAL COMPOSITION (BOGUE) (%)</i>						
C <sub>3</sub> S	59.53	58.66	65.36	62.64	67.71	62.99
C <sub>2</sub> S	18.42	18.91	13.97	16.53	13.00	17.80
C <sub>3</sub> A	11.98	12.72	9.59	9.46	12.98	10.98
C <sub>4</sub> AF	10.06	9.70	11.11	11.37	6.30	8.22
C <sub>3</sub> S+C <sub>2</sub> S	77.95	77.57	79.29	79.11	80.71	80.79

SIN: combustible convencional; CON: combustible alternativo

WITHOUT: conventional fuel; WITH: alternative fuel

### Contenido en metales pesados

En la Tabla 2 se presenta la diferencia en los contenidos (mg/kg) de los metales pesados en los clíkeres de una misma fábrica obtenidos con y sin combustibles alternativos. Esta Tabla da idea de los cambios inducidos en el contenido de dichos metales pesados en los clíkeres por el combustible alternativo utilizado.

En los clíkeres de la fábrica A no se observan diferencias significativas en el contenido de metales pesados, incluso en el clíker “CON”, a excepción del Ba y en menor medida el V y del Ni, en los restantes elementos, su contenido es inferior al del clíker fabricado con combustible convencional. Ese mayor contenido en Ba en el clíker A “CON” puede ser debido a heterogeneidades locales en determinadas materias primas. En los clíkeres de la fábrica B las mayores diferencias residen en los contenidos en Zn y Mn. El combustible alternativo utilizado en esta fábrica fue neumáticos usados, cuyo contenido en Zn es elevado. Ello explica el mayor contenido en este metal en los clíkeres fabricados con el combustible alternativo. El mayor contenido en Mn puede ser atribuido a

### Heavy metal content

*Table 2 shows the differences in heavy metal content (mg/kg) in the two types of clinker produced in any one factory, i.e., with conventional fuel only or with alternative fuels. This table illustrates the changes induced in the heavy metal content of clinker as a result of the use of alternative fuels.*

*No significant differences are observed in the heavy metal content of the two types of factory A clinker, except for Ba and, to a lesser extent, V and Ni. For all other elements, the content is lower in the alternative than in the conventional material. The high Ba content in the clinker produced with alternative fuel may be due to local heterogeneity in certain raw materials. The chief differences found in the factory B product are in the Zn and Mn content. The alternative fuel used in this factory is shredded tyres: the high Zn content in this waste would explain the larger amounts of the metal in the clinker manufactured with such fuels. The higher Mn content may in this case be due to heterogeneity in*

TABLA 2/TABLE 2  
Variación en el contenido en metales pesados en los clínkeres  
*Content variation in heavy metals in clinkers*

mg/kg	A (CON)-A (SIN) <i>A (WITH)-A (WITHOUT)</i>	B (CON)-B (SIN) <i>B (WITH)-B (WITHOUT)</i>	C (CON)-C (SIN) <i>C (WITH)-C (WITHOUT)</i>
Cd	-2.4	2.4	0
Tl	0	0	0
Hg	0	-0.08	0
As	-14	0	4.0
Sb	-0.4	-0.2	0,02
Pb	-34	-12	0
Cr	-9.0	-22	8.0
Co	-2.0	-1.0	0.8
Cu	-26	-6.0	16
Mn	-60	90	20
Ni	6.0	-1.0	-5
V	20	-20	-70
Zn	-20	81	174
Ba	242	-132	80

SIN: combustible convencional; CON: combustible alternativo

*WITHOUT: conventional fuel; WITH: alternative fuel*

heterogeneidades en otras entradas del proceso. En los clínkeres de la fábrica C, nuevamente en el obtenido con combustible alternativo (en este caso es una mezcla de neumáticos usados y harinas cárnicas) el contenido en Zn es superior debido a los neumáticos. Los restantes elementos tienen unos contenidos muy similares en ambos clínkeres.

No se pudieron determinar los coeficientes de retención de los elementos analizados en el producto final, ya que no se dispuso del porcentaje de los mismos en las entradas al proceso (materias primas y combustibles tradicionales y alternativos). Sin embargo, si comparamos los contenidos en metales pesados en los clínkeres procedentes de la misma fábrica, aparte de los incrementos observados en el contenido en Zn en aquéllos que utilizan neumáticos, los restantes elementos tienen unos contenidos muy similares. Esto está

*other process inputs. In the factory C clinker, the alternative fuel product again shows a higher Zn content due to the use of tyres in the fuel. The content of all other elements is similar in the two materials.*

*The rate of retention of the analysed elements in the final product could not be found because the respective percentages in process inputs (raw materials and conventional and alternative fuels) were not available. However, a comparison of the heavy metal content in the clinker produced at any one factory with conventional or alternative fuel, aside from the increased Zn content in "tyre-fuel" clinker discussed above, shows very similar results for all elements. This is an indication that the origin of such elements should*

indicando que el origen de dichos elementos en el clínker debe ser atribuido a las otras entradas del proceso, muy probablemente a las materias primas.

### Análisis mineralógico

Los resultados obtenidos tras el análisis cuantitativo realizado por Rietveld se muestran en la Tabla 3.

Esta composición mineralógica obtenida por Rietveld difiere de la obtenida por Bogue a partir de los análisis químicos (ver Tabla 1). Estas discrepancias están motivadas ya que en el método de Bogue se asume que: i) toda la fase intersticial del clínker cristaliza durante el enfriamiento, es decir, se alcanza el equilibrio; ii) las fases del clínker son compuestos químicamente puros y no disoluciones sólidas; iii) todo el Fe se encuentra como  $C_4AF$ , y el restante Al como  $C_3A$ . Estos supuestos no son reales, ya que: i) no se alcanza nunca el equilibrio en un proceso real de clínkerización. Los enfriamientos bruscos aplicados a la salida del horno impiden que la totalidad de la fase fundida solidifique en forma de fases cristalinas, existiendo siempre un cierto contenido en fase vítrea; ii) los minerales del clínker no son fases puras sino disoluciones sólidas de distinta naturaleza; iii) no todo el Fe está en forma de la fase ferrítica, ni el Al restante en forma de  $C_3A$ , ya que una parte de estos elementos puede encontrarse en la fase vítrea y/o formando parte de las disoluciones sólidas de los silicatos (5-6).

Si comparamos los análisis cuantitativos de los clínkeres de la misma fábrica, observamos algunas pequeñas diferencias en la composición mineralógica, aunque de pequeña entidad y no parecen estar relacionadas con el tipo de combustible utilizado. Destaca que el porcentaje total de silicatos en los clínkeres de las tres fábricas es muy similar, y, en este caso, comparable al obtenido por Bogue.

*be sought in other process inputs, most likely the raw materials.*

### Mineralogical analysis

*The results of the Rietveld quantitative analysis are shown in Table 3.*

*The mineral composition obtained with the Rietveld analysis differs from the results found with the Bogue equations (see Table 1). The reason behind these differences is that the Bogue method assumes that: i) the entire vitreous interstitial phase of the clinker crystallises along cooling, i.e., reaches equilibrium; ii) the phases in the clinker are pure chemical compounds and not solid solutions; iii) all the Fe is in the form of  $C_4AF$ , and all the remaining Al is in the form of  $C_3A$ . These assumptions do not reflect real conditions, where: i) equilibrium is never reached in clinker production. The abrupt cooling of the kiln discharge prevents the molten phase solidify entirely into crystalline phases - there is always some fraction of vitreous material; ii) the clinker minerals are not pure phases but solid solutions of varying nature; iii) not all the Fe forms  $C_4AF$ , nor is all the remaining Al found as  $C_3A$ , because a certain fraction of the Fe and Al content is included in the vitreous phase and/or solid silicate solutions (5-6).*

*Certain small quantitative differences are observed in the mineral composition of the two types of clinker produced by any one factory, although they do not appear to be related to the type of fuel used. It will be noted that the percentage of silicates in the clinker is very similar in all three factories and, in this case, comparable to the figure calculated with the Bogue method.*

TABLA 3/TABLE 3  
Resultados del análisis cuantitativo realizado por Rietveld  
*Quantitative analysis results made by Rietveld*

CLINKER (CLINKER)	Rwp %	$C_3S$ %	$C_2S$ %	$C_3S + C_2S$ %	$C_4AF$ %	$C_3A$ %	Aftitalita %
A SIN/WITHOUT	6.24	74.3(1)	5.1(2)	79.4	16.0(2)	3.7(1)	0.8(1)
A CON/WITH	6.21	69.3(1)	10.6(3)	79.9	14.5(2)	4.3(1)	1.3(1)
B SIN/WITHOUT	6.52*	74.9(1)	7.6(4)	82.5	15.1(2)	2.4(1)	--
B CON/WITH	7.03	75.1(1)	5.2(4)	80.3	15.1(2)	4.7(2)	--
C SIN/WITHOUT	5.83	73.7(1)	8.1(3)	81.8	5.5(2)	12.3(1)	0.5(1)
C CON/WITH	6.01	75.6(1)	7.8(3)	83.4	9.9(2)	5.7(1)	1.1(1)

Los contenidos de  $C_3A$  determinados por Rietveld en los clínkeres son especialmente bajos (entre 2,4 y 5,7%), a excepción del clínker C “SIN”, con un 12,3%. A través del método Rietveld, el contenido de  $C_3A$  está invariablemente subestimado respecto a los obtenidos aplicando las ecuaciones de Bogue, ya que una parte de este aluminato permanece en la fase vítrea sin cristalizar, y no es identificado por DRX.

Los análisis mineralógicos realizados sobre los clínkeres no han demostrado ninguna discrepancia debida al tipo combustible utilizado, sino más bien al tipo de proceso aplicado.

### Análisis morfológico

En la Figura 1 se muestra el aspecto de los clínkeres de la fábrica A. Son muestras muy porosas, más por el borde que por el centro del nódulo, y muy heterogéneas. Ambas tienen abundantes aglomerados (“clusters”) belíticos y de cal libre. Los cristales de alita están bien formados y están rodeados de fase intersticial en ambas muestras. El tamaño de los cristales de alita oscila entre los mayores de 55-58  $\mu m$  y los menores 20-24  $\mu m$ . El tamaño de las belitas dentro de los clusters es de 14-15  $\mu m$ .

En la Figura 2 se muestran los clínkeres de la fábrica B. También son muestras porosas que presentan zonas ricas en belita ya sea en forma de cluster o con esta fase más diseminada. Se han observado zonas de cal libre que están más o menos distribuidas en la muestra, y sólo ocasionalmente formando cluster. El tamaño de los cristales de las alitas oscila entre los mayores de  $\approx 87 \mu m$  y los menores  $\approx 32 \mu m$  en la muestra B “SIN” y entre los mayores de  $\approx 84 \mu m$  y los menores  $\approx 30 \mu m$  en la muestra B “CON”. El tamaño de los cristales de belita dentro de los clusters es de  $\approx 30 \mu m$  en la muestra B “SIN” y  $28 \mu m$  en B “CON”.

Finalmente, en la Figura 3 se muestran los clínkeres de la fábrica C. Ambos granos de clínker son porosos, siendo la porosidad mayor en las zonas periféricas que en el centro de los granos. Hay algunos (pocos) clusters de cal libre y más abundancia de zonas belíticas, procedentes de granos gruesos que poseen poca fase intersticial y están rodeados de una barrera de alita. Los cristales de alita están, en general, bien distribuidos, rodeados de fase intersticial, su forma es alargada, es decir, en general, prismática, bastante esbelta, con una longitud mucho mayor que su anchura. En algunas zonas concretas donde hay menos fase intersticial hay un intercrecimiento de cristales de alita.

El tamaño de los cristales de alita oscila entre los mayores de  $\approx 52 \mu m$  y los menores de  $18 \mu m$  en la muestra C “SIN” y entre los mayores de  $36 \mu m$  y los menores de  $11 \mu m$  en la muestra C “CON”.

The  $C_3A$  content found using the Rietveld method is especially low (between 2.4 and 5.7%) in all types of clinker except in the plant C product manufactured with conventional fuel, where this compound accounted for 12.3% of the total. The Rietveld-estimated  $C_3A$  content is invariably lower than the content determined using the Bogue equations, because as a large share of this aluminium is found in the vitreous phase and therefore not in crystal form, it is not identified by XRD.

In short, the differences in clinker mineralogical composition found in the foregoing analyses are attributable not to the type of fuel, but rather to the industrial procedure (cooling) employed.

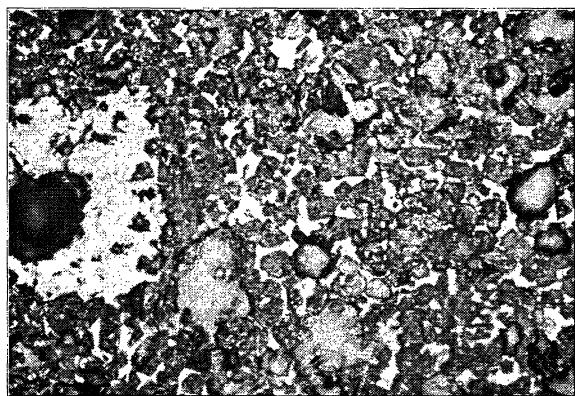
### Morphological analysis

Figure 1 depicts the two types of clinker produced in factory A. The material is very porous, more around the edges than in the centre of the nodules, and very heterogeneous. There is an abundance of belite clusters and free lime in both products. The alite crystals are well formed and surrounded by interstitial material in both samples. The size of these crystals ranges from 55-58  $\mu m$  to 20-24  $\mu m$ . The clustered belite crystals measure 14-15  $\mu m$ .

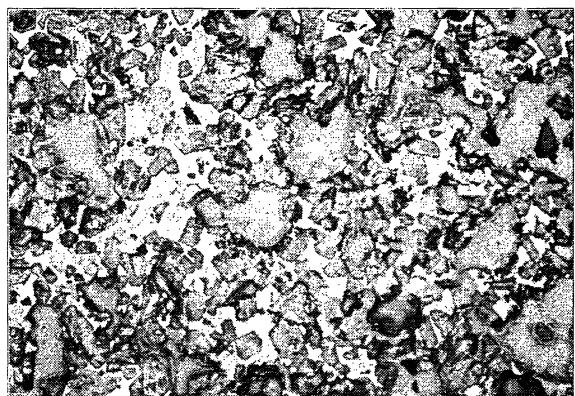
The factory B clinkers are shown in Figure 2. Both materials are also porous and present belite-rich areas, where the mineral may be either clustered or scattered. Free lime is observed to be more or less evenly distributed throughout the material, with an occasional cluster. Alite crystals range in size from  $\approx 87 \mu m$  to  $\approx 32 \mu m$  in the factory B clinker produced conventionally and from  $\approx 84 \mu m$  to  $\approx 30 \mu m$  in the product made with alternative fuel. The clustered belite crystals in the product made with conventional fuel measure  $\approx 30 \mu m$  and  $28 \mu m$  in the clinker manufactured with alternative fuel.

Finally, Figure 3 shows the factory C clinker. Both samples are porous, more so at the edge than at the centre of the nodules. This material contains a few free lime clusters, but more belite-rich areas, found in thick nodules with little interstitial phase and surrounded by an alite barrier. The alite crystals, which are more or less evenly distributed and surrounded by interstitial phase, are elongated, i.e., normally prismatic and very slender. Alite crystal intergrowth is observed in some specific areas where the interstitial phase is less abundant.

The size of the alite crystals in factory C clinker ranges from  $\approx 52 \mu m$  to  $18 \mu m$  in the material produced with conventional fuel and from  $36 \mu m$  to  $11 \mu m$  in the product made with alternative fuels.

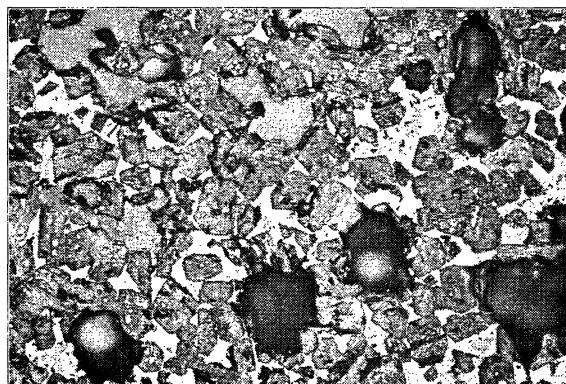


Clínkeres A "SIN"/Clinker A "WITHOUT"

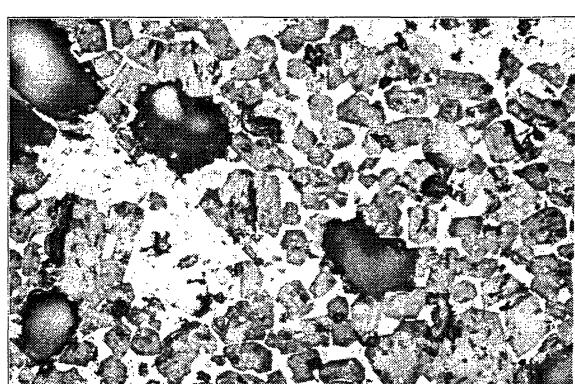


Clínkeres A "CON"/Clinker A "WITH"

Figura 1.- Clínkeres de la fábrica A.  
Figure 1.- Factory A clinker.

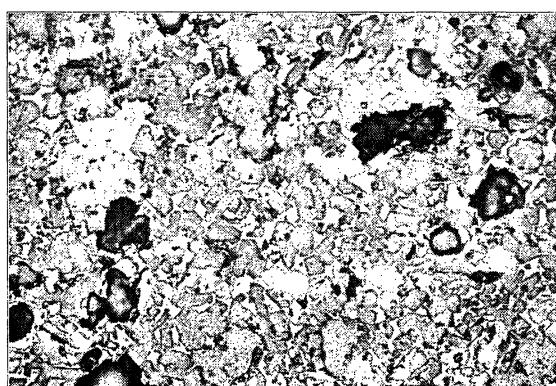


Clínkeres B "SIN"/Clinker B "WITHOUT"

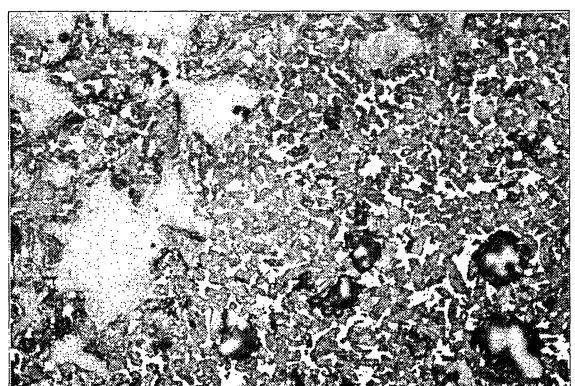


Clínkeres B "CON"/Clinker B "WITH"

Figura 2.- Clínkeres de la fábrica B.  
Figure 2.- Factory B clinker.



Clínkeres C "SIN"/Clinker C "WITHOUT"



Clínkeres C "CON"/Clinker C "WITH"

Figura 3.- Clínkeres de la fábrica C.  
Figure 3.- Factory C clinker.

De este estudio morfológico se deduce que en los clínkeres A y B, tanto los obtenidos con combustibles convencionales como alternativos, no se observan diferencias destacables en cuanto al tamaño, forma o distribución de ninguna de las fases mayoritarias estudiadas. Sin embargo, en los clínkeres C se aprecia una reducción en el tamaño de los cristales de alita en la muestra clinkerizada con combustibles alternativos.

### 3.2. Estudios sobre cementos

En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos en algunas características físicas de estos cementos.

Estos resultados muestran que todos los cementos estudiados cumplen la normativa vigente UNE EN 197-1:2000. Si se comparan los cementos procedentes de la misma fábrica, se observa que no hay diferencias destacables; únicamente un acortamiento en los tiempos de fraguado del cemento B "CON", con respecto al fabricado con combustible convencional. Este comportamiento no parece tener relación con el tipo de combustible utilizado.

En las Figuras 4 y 5 se muestra la evolución de las resistencias mecánicas a flexión y compresión, respectivamente de los morteros preparados con los diferentes clínkeres. Estos resultados demuestran que el comportamiento mecánico de los cementos está ajustado a norma y es independiente del tipo de combustible utilizado. No hay ninguna alteración en el comportamiento mecánico de los cementos por el tipo de combustible utilizado en la fabricación del clínker.

*It may be deduced from this morphological study that in both factories A and B the clinker produced with conventional fuel does not differ greatly from the alternative fuel product in terms of the size, shape or distribution of any of the majority phases studied. In the case of the material produced in factory C, however, the size of the alite crystals is observed to be smaller in the material obtained with alternative fuels.*

### 3.2. Cement studies

*Table 4 shows the findings on the physical properties of the cement studied.*

*According to these results all the types of cements studied are standard-compliant (Spanish standard UNE EN 197-1:2000). The only substantial difference observed in the various types of cement manufactured at any given plant is the reduction in setting time in factory B cement made with alternative fuels as compared to the cement made with conventional fuel. Nonetheless, this would not appear to be related to the type of fuel used.*

*Figures 4 and 5 show the compressive and bending strength curves for mortar prepared with the various types of clinker. From these it may be deduced that cement strength is standard-compliant regardless of the type of fuel used. No differences are observed in cement performance that can be attributed to the type of fuel.*

**TABLA 4/TABLE 4**  
Demanda de agua, tiempos de fraguado y estabilidad de volumen de los cementos  
*Water demand, forged time and volume stability of cements*

CEMENTO (CEMENT)	DEMANDA AGUA (g) (WATER DEMAND)(g)	TIEMPOS FRAGUADO (SET TIME)	ESTABILIDAD VOLUMEN (mm) (STABILITY VOLUME) (mm)	PESO ESPECÍFICO (g/cc) (SPECIFIC WEIGHT) (g/cc)	BLAINE (kg/m <sup>2</sup> ) (BLAINE) (kg/m <sup>2</sup> )
A SIN/WITHOUT	142,5	Inicio/Start: 2h 23min Final/Final: 3h 33min	1.6	3.15	400
A CON/WITH	141	Inicio/Start: 2h 22min Final/Final: 3h 32min	0	3.13	406
B SIN/WITHOUT	142	Inicio/Start: 2h 28min Final/Final: 3h 13min	0	3.11	480
B CON/WITH	144	Inicio/Start: 1h 51min Final/Final: 2h 41min	1	3.17	436
C SIN/WITHOUT	156	Inicio/Start: 2h 25min Final/Final: 3h 40 min	1.8	3.12	524
C CON/WITH	156	Inicio/Start: 2h 18min Final/Final: 3h 14min	1.3	3.15	511

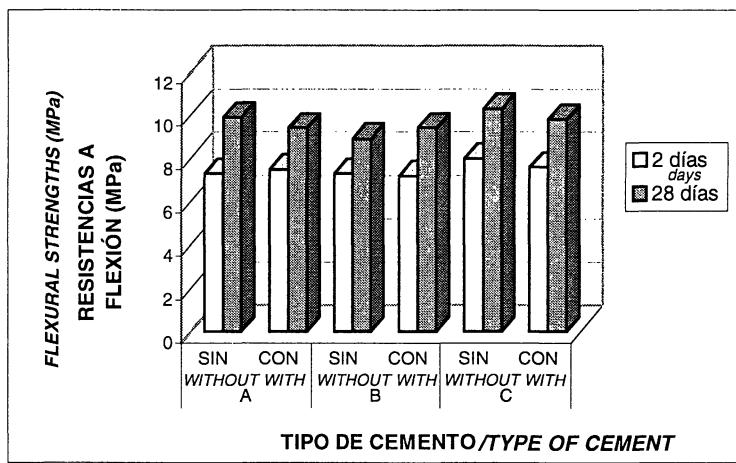


Figura 4.- Resistencias a flexotracción.  
Figure 4.- Bending strengths.

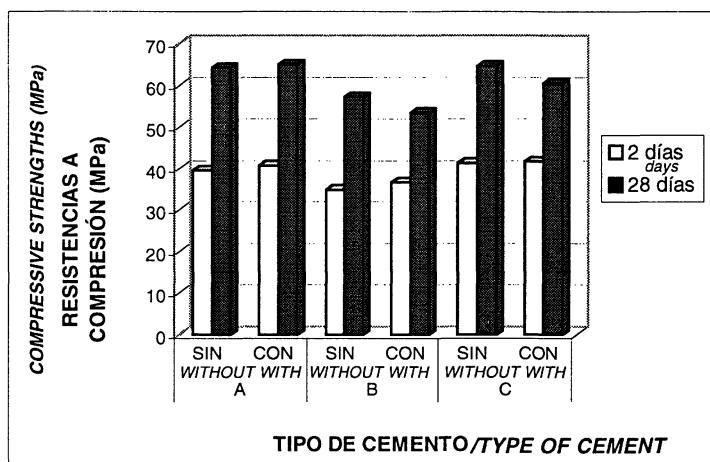


Figura 5.- Resistencias a compresión.  
Figure 5.- Compressive strengths.

TABLA 5/TABLE 5  
Especificaciones químicas  
Chemical specifications

CEMENTO (CEMENT)	HUMEDAD % (HUMIDITY) %	% P.F. (% L.O.I.)	% R.I. (% I.R.)	% SO <sub>3</sub>	% CLORURO (% CHLORIDE)
A SIN/WITHOUT	0.45	2.93	0.53	4.01	0.011
A CON/WITH	0.33	2.51	0.44	3.88	0.014
B SIN/WITHOUT	0.54	1.94	0.37	3.13	0.006
B CON/WITH	0.45	3.13	0.45	3.04	0.010
C SIN/WITHOUT	0.13	2.83	0.54	3.11	0.020
C CON/WITH	0.34	2.67	0.39	3.34	0.027

En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos tras la determinación en los seis cementos del contenido en SO<sub>3</sub>, residuo insoluble, pérdida por calcinación e ion

The data given in Table 5 on SO<sub>3</sub> content, insoluble residue, loss on ignition and chloride ion content for the six types of cement show that all the cements

cloruro. Los resultados obtenidos muestran que todos los cementos estudiados cumplen las especificaciones químicas requeridas en la norma. No hay diferencias destacables que puedan ser debidas a la utilización de combustibles alternativos en la fabricación de los clínkeres. En las fábricas A y C se utilizaron harinas cárnica como alternativo, ello podría explicar el ligero incremento en el contenido en cloruros detectado en ambos cementos. Sin embargo siguen estando muy por debajo del valor límite exigido en la norma ( $\leq 0,10\%$ ).

El comportamiento reológico de las pastas de cemento se evaluó con la determinación de la viscosidad plástica y el esfuerzo umbral de cizalladura. Estos parámetros se determinan a partir de la representación de los valores de bajada de la velocidad de cizalla frente al esfuerzo. Como la ecuación de Bingham ( $\tau = \tau_0 + \mu\gamma$ , donde  $\tau$  es el esfuerzo "shear stress";  $\mu$  es la viscosidad plástica,  $\gamma$  es la velocidad de cizalla "shear rate" y  $\tau_0$  es el esfuerzo umbral de cizalladura o cohesión "yield stress") corresponde a una ecuación lineal, la viscosidad es la pendiente de la correspondiente recta y la ordenada en el origen es el esfuerzo de cizalladura.

La viscosidad plástica da idea del número y tamaño de los flóculos formados durante el proceso de hidratación del cemento, mientras que el esfuerzo de cizalladura se asocia a la fuerza de unión o cohesión de los flóculos (7). Los resultados presentados en la Tabla 6 muestran que en los cementos de una misma fábrica, los valores de la viscosidad plástica y del esfuerzo de cizalladura son muy similares. No parece afectarse el comportamiento reológico de las pastas de cemento por el tipo de combustible utilizado en la fabricación de los clínkeres.

*studied meet the chemical requirements laid down in the applicable legislation. No substantial differences are observed that may be attributed to the use of alternative fuels in clinker manufacture. Factories A and C both use animal meal as alternative fuel, which may explain the slight rise in chloride content detected in the resulting cement. In any event, the values found are under the maximum allowable level ( $\leq 0.10\%$ ).*

*The rheological properties of cement paste can be evaluated by determining plastic viscosity and shear stress, found by plotting the decline in shear rate against stress. As the Bingham equation ( $\tau = \tau_0 + \mu\gamma$ , where  $\tau$  is shear stress;  $\mu$  is plastic viscosity;  $\gamma$  is the shear rate and  $\tau_0$  is threshold shear stress or yield stress) is linear, viscosity is the slope of the respective line and shear stress is the y-intercept.*

*Plastic viscosity provides an indication of the number and size of the flocculi formed during the cement hydration process, whereas shear stress is associated with the bonding or cohesive strength of these flocculi (7). The results given in Table 6 show that the plastic viscosity and shear stress values for the two types of cement produced at any one factory are very similar. The type of fuel used in clinker manufacture does not appear to affect cement rheological behaviour.*

TABLA 6/TABLE 6

Parámetros reológicos  
*Reological parameters*

CEMENTO <i>(CEMENT)</i>	$\eta$ VISCOSIDAD <i>(Pa.s)</i>	$f E.$ CIZALLADURA <i>(SHEAR STRESS)</i> <i>(Pa)</i>
A SIN/WITHOUT	$0.22 \pm 0.05$	$11.27 \pm 2.07$
A CON/WITH	$0.21 \pm 0.03$	$9.40 \pm 1.67$
B SIN/WITHOUT	$0.37 \pm 0.05$	$15.03 \pm 1.96$
B CON/WITH	$0.43 \pm 0.03$	$18.00 \pm 3.76$
C SIN/WITHOUT	$0.60 \pm 0.09$	$12.04 \pm 3.09$
C CON/WITH	$0.52 \pm 0.04$	$11.54 \pm 1.39$

## 4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se extraen del presente estudio son:

### a) Estudio sobre clíkeres

1.- Los clíkeres fabricados con los combustibles alternativos no tienen diferencias significativas en su composición química con relación a los correspondientes obtenidos utilizando combustibles convencionales. Esto se observa en todos los casos, independientemente del tipo de combustible utilizado.

2.- Los contenidos en metales pesados en los clíkeres procedentes de la misma fábrica (a excepción de los contenidos en Zn en aquéllos que utilizan neumáticos), son muy similares o incluso inferiores en aquéllos fabricados con combustibles alternativos. No se pudieron determinar los coeficientes de retención de los elementos analizados en el producto final, ya que no se dispuso del porcentaje de los mismos en las entradas al proceso (materias primas y combustibles tradicionales y alternativos). Sin embargo, si comparamos los contenidos en metales pesados de los clíkeres de la misma fábrica se deduce que el origen de dichos elementos en el clíker debe ser atribuido a otras entradas del proceso, distintas del combustible alternativo, muy probablemente a las materias primas.

3.- Los resultados del análisis mineralógico de los clíkeres no han demostrado ninguna diferencia debida al tipo de combustible utilizado, sino más bien al tipo de proceso aplicado.

4.- El análisis morfológico ha demostrado que en los clíkeres A y B no se observa ninguna alteración o diferenciación en cuanto al tamaño, forma y distribución de las fases mayoritarias del clíker estudiadas (alita, belita, fase intersticial y cal libre). Únicamente en el clíker C se ha detectado una reducción en el tamaño de los cristales de alita en la muestra de clíker obtenida con combustibles alternativos. Los estudios sobre cementos han demostrado que esta disminución de los cristales no parece afectar ni a la calidad ni a las prestaciones del cemento final.

### b) Estudio sobre cementos

1- Todos los cementos estudiados cumplen la normativa vigente UNE EN 197-1:2000, en relación con su demanda de agua, tiempos de fraguado y estabilidad de volumen. Si se comparan los cementos procedentes de la misma fábrica, se observa que no hay diferencias destacables; únicamente un acortamiento en los tiempos de fraguado del cemento B "CON", con

## 4. CONCLUSIONS

*The main conclusions of this study are:*

### a) Clinker studies

*1.-The clinker manufactured with alternative fuels shows no significant differences in chemical composition with respect to the product manufactured using conventional fuel. This finding is consistent in all cases, regardless of the type of alternative fuel used.*

*2.-The heavy metal content in clinker produced at any one factory (with the exception of the Zn content in the factories using shredded tyres for fuel) is very similar and for some metals lower in the clinker manufactured with alternative fuels. The retention coefficient of the elements analysed in the final product could not be determined because the input values (in raw materials, traditional and alternative fuels) were not available. However, the conclusion drawn from a comparison of the heavy metal content in the two types of clinker manufactured in any one factory is that the source of such elements must be some other process input, very likely raw materials.*

*3.-The differences found in clinker mineralogical composition are attributable not to the type of fuel, but to the industrial process employed.*

*4.-The morphological analysis of the two types of clinker shows no differences in size, shape or distribution of the major phases studied (alite, belite, interstitial phase and free lime) as far as the products manufactured at plants A or B are concerned. With regard to the clinker made at factory C, the only difference detected is a reduction in alite crystal size in the material manufactured with alternative fuels. Nonetheless, the results of the cement studies clearly demonstrate that this reduction in crystal size has no impact on the final quality or properties of the cement.*

### b) Cement studies

*1.-All six types of cement studied are compliant with UNE EN 197-1:2000, in terms of water demand, setting time and volume stability. Comparing the two types of cement produced at any one factory, the only difference worthy of note is a reduction in setting time in the factory B cement produced with alternative fuels,*

respecto al fabricado con combustible convencional. Este comportamiento no parece tener relación con el tipo de combustible utilizado.

2.- Los resultados obtenidos han demostrado que el comportamiento mecánico de los cementos es normal y ajustado a norma e independiente del tipo de combustible utilizado. No hay ninguna alteración en el comportamiento mecánico de los cementos por el tipo de combustible utilizado en la fabricación del clíker.

3.- Los resultados obtenidos muestran que todos los cementos estudiados cumplen las especificaciones químicas requeridas en la norma. No hay diferencias destacables que puedan ser debidas a la utilización de combustibles alternativos en la fabricación de los clíkeres. En las fábricas A y C se utilizaron harinas cárnica como alternativo, ello podría explicar el ligero incremento en el contenido en cloruros detectado en ambos cementos. Sin embargo siguen estando muy por debajo del valor límite exigido en la norma ( $\leq 0,10\%$ ). Se demuestra que la utilización de combustibles alternativos no induce modificaciones en las especificaciones químicas de los cementos.

4.- No se modifica el comportamiento reológico de las pastas de cemento por el tipo de combustible utilizado en la fabricación de los clíkeres. En los cementos de una misma fábrica, los valores de la viscosidad plástica y del esfuerzo de cizalladura son muy similares.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a OFICEMEN por la subvención realizada, a través del convenio OFICEMEN-CSIC, a esta investigación y especialmente a D. Pedro Mora y D. Victoriano González Vila. También quieren expresar su agradecimiento a D. Alfredo Gil, D. José Luis García y D<sup>a</sup> Laura Ureña por su colaboración en gran parte de los ensayos realizados. Y también a los Drs. M. A. García Aranda y M. A. Giner de la Torre por el registro e interpretación de los análisis de DRX por el método Rietveld

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) I. Elkhadiri, A. Diouri, A. Boukhari, F. Puertas, T. Vázquez: "Obtención de cementos belíticos de sulfoaluminatos a partir de residuos industriales". Mater Construcc, Vol. 53, nº 270, pp. 57-69 (2003).
- (2) Zellweger, J. M.: "Study case: The role of the Swiss Government with regards to the energy valorisation of wastes within the cement industry". El futuro de la gestión de residuos: la valorización energética en la industria cementera (2002).
- (3) Gude, E., Urcelay, C.: "Empleo de combustibles alternativos. Utilización de neumáticos fuera de uso y otros residuos". XV Curso de Estudios Mayores de la Construcción (CEMCO 2001). Seminario nº 11 (2001).
- (4) M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas: "Evolución y cuantificación de los sensibilizadores más importantes en los cementos Portland Comerciales". Mater Construcc, Vol. 52, nº 265, pp. 57-64 (2002).
- (5) Pajares, I., De la Torre, A. G., Martínez-Ramírez, S., Puertas, F., Blanco-Varela, M. T., Aranda, M. A. G.: "Quantitative analysis of mineralized white portland clinker: The structure of fluorellesteadite". Powder Diffraction 17 (4), pp. 281-286 (2002).
- (6) Scarlett, N. V. Y., Madsen, I. C.: "On line X-ray diffraction for quantitative phase analysis: Application in the Portland cement industry". Powder Diffraction 16 (2), pp. 71-80 (2001).
- (7) Tattersall, G H., Banfill, P. F. G: "The rheology of fresh concrete". Ed. Pitman. Advanced Publishing Program (1983).

*compared to the product manufactured with conventional fuel.*

*2.- Mechanical strength, according to the test results, is normal and legislation-compliant, regardless of the type of fuel used. The mechanical performance of cement is not impacted by the type of fuel used to manufacture the clinker.*

*3.- The results obtained show all six types of cement to be compliant with the existing requirements on chemical properties. No substantial differences can be attributed to the use of alternative fuels in clinker manufacture. Factories A and C use animal meal as alternative fuels, which would explain the slight rise in chloride content detected in the cement manufactured with such fuels at these two plants. Nonetheless, the chloride level in both is under the maximum figure allowed by the legislation in force ( $\leq 0.10\%$ ). These results confirm that the use of alternative fuels does not induce modifications in the chemical properties of cement.*

*4.-The rheological properties of cement paste are not impacted by the type of fuel used in clinker manufacture. Plastic viscosity and shear stress values for the two types of cement are very similar in each of the three factories studied.*

## ACKNOWLEDGEMENTS

*The authors wish to thanks OFICEMEN, inside the OFICEMEN-CSIC convenium, for the fundings for the research and specially to D. Pedro Mora and D. Victoriano González Vila. They are likewise grateful to D. Alfredo Gil, D. José Luis García and D<sup>a</sup> Laura Ureña for their collaboration in many tests realized. Also to Drs. M. A. García Aranda and M. A. Giner de la Torre for the record and interpretation of XRD patterns by Rietveld method.*