

USO DE LA ESCORIA DE COBRE EN EL PROCESO DE FABRICACIÓN DE CLÍNKER PARA CEMENTO PORTLAND

USE OF COPPER SLAG IN THE MANUFACTURE OF PORTLAND CEMENT

L. E. GARCÍA MEDINA^(*), E. ORRANTIA BORUNDA, A. AGUILAR ELGUÉZABAL

Recepción/*Received:* 30-V-05

Aceptación/*Accepted:* 1-VII-05

RESUMEN

En acuerdo con las características químicas y mineralógicas de la escoria de cobre, este residuo sólido industrial puede ser utilizado en el proceso de fabricación de clínker Portland como sustituto parcial de los minerales de sílice y hematita en la formación de mezclas crudas cuyos beneficios serían: disminución de los costos de producción de mezclas crudas y del consumo calorífico. El efecto de la adición de la escoria en las mezclas crudas sobre la reactividad del sistema $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ se estudió en tres niveles de temperatura (1.350, 1.400 y 1.450 °C). Se trabajó con cuatro mezclas crudas, M-1 y M-2 preparadas con materias primas convencionales mientras que en M-3 y M-4 se utilizó la escoria como sustituto de ignimbrita y hematita. La adición de escoria en M-3 sustituye el 43,53% de la ignimbrita y el 100% de la hematita, y en M-4 permite remplazar el 100% del mineral de hierro. Las muestras fueron clinkerizadas a 1.350, 1.400 y 1.450 °C. Los resultados a 1.400 °C muestran que el contenido de cal libre en clínker en M-3 disminuye 10,27% comparado con M-1, mientras que en M-4 decrece en 15,93% en relación a M-2. La presencia de las principales fases del clínker se comprobó por difracción de rayos X, concluyéndose que la adición de escoria al proceso de fabricación del clínker mejora marginalmente la ignición de las mezclas crudas, no hay formación de fases nuevas o indeseables y que ésta puede ser una alternativa económica y ambientalmente viable para coprocesamiento de escoria, dependiendo su uso del contenido de metales pesados.

Palabras clave: clínker, escoria de cobre, difracción de rayos X, fundentes, microscopía óptica.

1. INTRODUCCIÓN

Las reacciones de formación de clínker ocurren usualmente en un sistema multicomponente complejo a altas temperaturas (1.400 a 1.500 °C) formado principalmente por el sistema $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$, y los óxidos como Na_2O , K_2O , SO_3 , MgO , P_2O_5 , TiO_2 , se presentan como impurezas. La reactividad de la mezcla cruda depende de las propiedades termodinámicas de

SUMMARY

Given its chemical and mineralogical characteristics, copper slag, a solid industrial by-product, may serve as a partial substitute for silica and hematite in raw mixes used to manufacture Portland cement clinker. The benefits of such substitution include lower production costs and energy savings. The effect of slag-containing raw mixes on the reactivity of the $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system was studied at three temperatures (1,350, 1,400 and 1,450 °C). Four mixes were used: M-1 and M-2, prepared with conventional prime materials and M-3 and M-4, in which ignimbrite and hematite were substituted for slag. In M-3 the slag replaced 45.54% of the ignimbrite and 100% of the hematite, and in M-4 100% of the mineral iron. The samples were clinkerized at 1350, 1400 and 1,450 °C. At 1,400 °C, clinker M-3 was found to have 10.7% less free lime than M-1, while the level in M-4 it was 15.93% lower than in M-2. The presence of the main clinker phases was confirmed by X-ray diffraction, which also showed that adding slag during clinker manufacture slightly improves raw mix burnability without generating new unwanted phases. Consequently, recovery in cement kilns would appear to be an economically and environmentally feasible alternative to co-processing such waste, although the industrial use of slag depends on its heavy metal content.

Keywords: clinker, copper slag, X-ray diffraction, fluxing, optical microscopy.

1. INTRODUCTION

The reactions involved in clinker formation usually occur at high temperatures (1400 to 1500 °C) in a multi-component complex primarily comprising the $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system and oxides such as Na_2O , K_2O , K_2O , SO_3 , MgO , P_2O_5 and TiO_2 as impurities. While the reactivity of the raw mix depends on the thermodynamic properties of the components, the kinetics of clinker formation are

^(*) Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua (MÉXICO)

Persona de contacto/*Corresponding author:* luis.garcia@cimav.edu.mx (L. E. García Medina)

los componentes, pero la cinética de formación de clínker es una función del número de interacciones químicas que ocurrán entre los componentes de la mezcla cruda y depende de la naturaleza de los mismos, preparación de la mezcla cruda y del tratamiento térmico (1). El clínker Portland está formado básicamente por cuatro fases principales: la alita (C_3S) es la fase más importante, belita (C_2S), aluminato tricalcico (C_3A) y ferrita (C_4AF).

La formación de la alita (silicato tricalcico) a partir de la reacción entre la belita (silicato dicálcico) y el óxido de calcio (CaO) ocurre principalmente en presencia de la fase líquida, por lo que el proceso cinético está bajo la influencia de los fundentes y/o mineralizantes. Los óxidos de hierro (Fe_2O_3) y de aluminio (Al_2O_3) son los mineralizantes más efectivos que intervienen y facilitan la producción de la fase líquida, promoviendo que en el interior de la fase líquida se haga la transferencia de masa (1, 2, 3).

En la actualidad es común utilizar minerales y compuestos químicos que contengan fluor y fósforo como fundentes y/o mineralizantes en los procesos de producción de clínker tipo Portland. El uso de otros óxidos tales como MnO , CuO , V_2O_5 , PbO , CdO , ZrO_2 , Li_2O , MoO_3 , NiO , WO_3 , ZnO , Nb_2O_5 , CrO_3 , Ta_2O_5 y BaO_2 es un poco más limitado (4, 5).

Estudios sobre reactividad y cinética de formación de clínker partiendo de mezclas crudas típicas para producir clínker Portland han demostrado que es posible utilizar de manera efectiva óxidos de zinc y de cobre como fundentes y/o mineralizantes, en donde las ventajas que se obtienen son: reducción de la temperatura de formación de la fase líquida, se mejora la reactividad del clínker y se incrementa la resistencia a la compresión del cemento (6,7). Basados en estos resultados, este trabajo de investigación propone la utilización de residuos sólidos industriales que contengan altos contenidos de silice, hierro, aluminio y calcio, y que contengan trazas de metales pesados (zinc, cobre, plomo, cromo, níquel, titanio, etc.) en la producción de clínker para cemento Portland. La caracterización química de la escoria de cobre (residuos sólidos) producidos en el proceso de fundición de sulfuros de cobre hacen que ésta pueda emplearse en la formación de mezclas crudas, donde los beneficios potenciales pueden ser: sustitución parcial de los minerales de silice y de hierro, disminución de la temperatura de clinkerización (ahorro de energía) y una alternativa ambientalmente segura para la disposición final de este residuo.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Las mezclas crudas M-1 (T-II) y M-2 (T-I) fueron preparadas con materias primas convencionales, mientras que en la formación de M-3 (T-II) y M-4 (T-I) se utilizó la escoria como sustituto parcial de ignimbrita y hematita en 1,85% y 1,25% respectivamente.

2.1. Pruebas de ignición

Las pruebas de ignición se realizaron bajo la siguiente metodología.

determined by the number of chemical interactions occurring among the raw mix components, the nature of the components, the way the raw mix is prepared and the thermal treatment (1). Portland clinker comprises essentially four main phases: alite (C_3S) —the most important of the four—, belite (C_2S), tricalcium aluminate (C_3A) and ferrite (C_4AF).

Since alite (tricalcium silicate) is formed from the reaction between belite (dicalcium silicate) and calcium oxide (CaO) primarily in the liquid phase, the kinetic process is impacted by fluxing agents and/or mineralizers. Iron (Fe_2O_3) and aluminium (Al_2O_3) oxides are the most effective mineralizers, inasmuch as they contribute both to the production of the liquid phase and the transfer of mass in that medium (1, 2, 3).

Today, fluorine- and phosphorus-containing minerals and chemical compounds are commonly used as fluxing and/or mineralizing agents in Portland clinker production. Oxides such as MnO , CuO , V_2O_5 , PbO , CdO , ZrO_2 , Li_2O , MoO_3 , NiO , WO_3 , ZnO , Nb_2O_5 , CrO_3 , Ta_2O_5 and BaO_2 are also used, but somewhat less widely (4, 5).

Studies on the reactivity and kinetics of clinker formation from typical raw mixes for producing Portland clinker have shown that zinc and copper oxides can be effectively used as fluxing and/or mineralizing agents. The advantages of such use are: formation of the liquid phase at lower temperatures, improved clinker reactivity and higher compressive strength of the resulting cement (6, 7)]. Based on these results, the present research proposes the use of solid industrial by-products with high silica, iron, aluminium and calcium content, along with traces of heavy metals (zinc, copper, lead, chromium, nickel, titanium and so on), in clinker production for Portland cement. The chemical characterization of the copper slag generated during copper sulphide smelting reveals its suitability as a component of raw mixes. The potential benefits would include: partial substitution of the silica and iron minerals, lower clinkerization temperatures (energy savings) and an environmentally safe alternative to dispose of this waste.

2. EXPERIMENTAL METHODOLOGIE

Raw mixes M-1 (T-II) and M-2 (T-I) were prepared with conventional prime materials, while in M-3 (T-II) and M-4 (T-I) 1.85% and 1.25% slag, respectively, were used to partially replace ignimbrite and hematite.

2.1. Burnability tests

The methodology employed to test burnability was as follows:

La mezcla cruda es humedecida hasta obtener una masa pastosa, para, posteriormente, formar nódulos con un diámetro de 1,00 a 1,20 centímetros aproximadamente. El siguiente paso fue el tratamiento térmico (horno eléctrico) por etapas:

Tratamiento térmico de los nódulos

Secado: 120 min a 105 +/- 5,0 °C

Precalcinado: 30 min a 600 °C

Calcinación-Clinkerización: 20 min a 1.350, 1.400 y 1.450 °C.

Enfriamiento con aire: 1.200 °C a temperatura ambiente.

El total de las muestras de clínker obtenidas por el tratamiento térmico en cada nivel de temperatura estudiado fueron caracterizadas por difracción de rayos X y por absorción atómica (determinación de metales pesados).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La utilización de residuos sólidos como sustitutos de materias primas convencionales en el proceso de fabricación de clínker para cemento Portland puede estar limitado por:

- a) Contenido y composición química de los cuatro óxidos principales (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3).
- b) Contenido de elementos minoritarios tales como zinc, cobre, plomo, molibdeno, sodio, potasio, azufre, cloro, fluoruros y otros.
- c) Composición mineralógica del residuo sólido industrial. En base a esta información se puede establecer la estrategia para su incorporación al proceso de fabricación de cemento, sin que esto afecte o impacten negativamente al medio ambiente, a la ignición de la mezcla cruda, a la calidad del clínker y al cemento.

3.1. Caracterización química de la escoria

La escoria de cobre producida en el proceso de fundición de sulfuros de cobre fue caracterizada por absorción atómica, cuyos resultados se muestran en la Tabla 1.

El contenido de sílice y hierro en la escoria indican que es posible utilizarla como sustituto de ignimbrita y hematita en el proceso de fabricación de clínker Portland. La presencia de metales como zinc, cobre, titanio, molibdeno y

Water was added to the raw mix to obtain a paste from which nuggets measuring approximately 1.00 to 1.20 cm in diameter were formed. These nuggets were then heated in an electric furnace by stages:

Thermal treatment

Drying: 120 min at 105 ± 5.0 °C.

Pre-burning: 30 min at 600 °C.

Burning-Clinkerization: 20 min at 1,350, 1,400 and 1,450 °C.

Air cooling: From 1,200 °C to.

After heating, all the clinker samples were characterized by X-ray diffraction and atomic absorption (to determine the heavy metal content).

3. RESULTS AND DISCUSSION

The use of solid by-products to replace conventional prime materials in Portland cement clinker manufacture may be limited by:

a) CaO , SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 (the four main oxides) content and chemical composition.

b) Minority element content, including zinc, copper, lead, molybdenum, sodium, potassium, sulphur, chlorine, fluorides and similar.

c) Mineralogical composition of the industrial by-product. Taking this information as a basis, a strategy may be established to recover such waste in cement kilns, a procedure that would have no adverse impact on the environment, raw mix burnability or clinker/cement quality.

3.1. Chemical characterization of the slag

The atomic absorption techniques used to characterize the copper slag generated during copper sulphide smelting yielded the results given in Table 1.

The silica and iron content in the slag make it a feasible substitute for ignimbrite and hematite in Portland clinker manufacture. The presence of metals such as zinc, copper, titanium, molybdenum and lead may improve raw mix

TABLA 1/ TABLE 1
Caracterización química de la escoria
Chemical characterization of the slag

Material <i>Material</i>	Contenido (%) <i>Content (%)</i>									
	SiO_2	CaO	Al	Fe	Zn	Cu	Pb	S	Ti	Mo
Escoria <i>Slag</i>	23.95	0.74	1.89	40.25	1.615	0.99	0.19	0.84	0.22	0.40

plomo pueden mejorar la reactividad de las mezclas crudas debido a que estos metales pesados pueden actuar como mineralizantes y/o fundentes, aunque el nivel de dosificación de escoria predice un efecto muy marginal de estos elementos como mineralizantes y/o fundentes.

3.2. Caracterización mineralógica de la escoria

En la caracterización por difracción de rayos X de la escoria, se encontraron principalmente las especies mineralógicas fayalita (Fe_2SiO_4) y magnetita (Fe_3O_4), típicas de una escoria de cobre (Figura 1). Los resultados del análisis químico de la escoria, mostrados en la Tabla 1, confirman la existencia de estas fases en la escoria.

3.3. Caracterización química de las mezclas crudas

Los principales óxidos (SiO_2 , CaO , Al_2O_3 y Fe_2O_3) presentes en las mezclas crudas fueron determinados por fluorescencia de rayos X (Tabla 2), mientras que el contenido

reactivity inasmuch as such heavy metals can act as mineralizers and/or fluxing agents, although in light of the quantities found in the slag, their effect in this regard may be expected to be merely marginal.

3.2. Mineralogical characterization of the slag

X-ray diffraction of the waste revealed the majority mineralogical species to be the fayalite (Fe_2SiO_4) and magnetite (Fe_3O_4) typical of copper slag (Figure 1). The results of the chemical analysis given in Table 1 confirm the existence of these phases in the slag.

3.3. Chemical characterization of raw mixes

The main oxides (SiO_2 , CaO , Al_2O_3 and Fe_2O_3) present in the raw mixes were determined by X-ray fluorescence

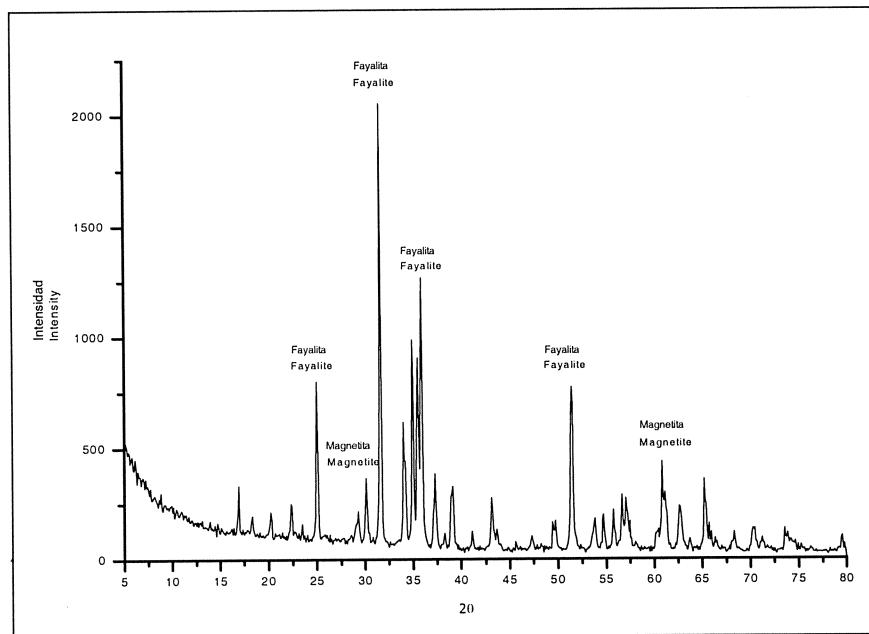


Figura 1.- Diffractograma de la escoria de cobre.
Figure 1.- Diffractogram of copper slag.

TABLA 2 / TABLE 2
Caracterización química mezclas crudas (FRX)
Chemical characterization of raw mixes (XRF)

Muestra <i>Sample</i>	Peso (%) <i>Weight (%)</i>			
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO
M-1	13.95	3.10	2.39	44.10
M-2	13.66	3.23	2.19	43.38
M-3	13.69	3.05	2.26	43.21
M-4	13.60	3.19	2.08	42.96

de metales pesados (Zn, Cu, Cu, Mo y Pb) se determinó por absorción atómica (Tabla 6).

A partir del análisis químico presentado en la tabla anterior y apoyados por las fórmulas de Leas y Parker se calculan los factores y módulos de control químico típicos utilizados a nivel industrial.

Los resultados que se presentan en la Tabla 3 indican que las corridas experimentales se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones en referencia a estos parámetros y módulos de control químico, si bien estos valores se desvían un poco de los valores encontrados a nivel industrial, son importantes, dado que se puede establecer una línea base experimental partiendo de condiciones químicas muy similares.

3.4. Contenido de cal libre

El contenido de cal libre en clíker fue determinado por el método de etilenglicol y se considera como una medida práctica del grado de clinkerización de las mezclas crudas (Tabla 4).

La tendencia del contenido de cal libre en clíker para el rango de temperatura (1.350, 1.400 y 1.450 °C) estudiado indican que a medida que incrementa la temperatura se mejora la ignición de las mezclas crudas en general, acentuándose este efecto en las muestras M-3 y M-4. Por ejemplo, para temperaturas del orden de 1.400 °C el beneficio de la adición de escoria como sustituto parcial de ignimbrita y hematita en las mezclas crudas se manifiesta en un pequeño incremento en la reactividad del sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ y puede observarse

(Table 2), while the heavy metal (Zn, Cu, Mo and Pb) content was determined by atomic absorption (Table 6).

The results of chemical analysis shown in the above table were used in conjunction with the Leas and Parker formulas to calculate the standard chemical control factors and modules used in the industry.

The results given in Table 3 indicate that all the experimental trials were run under the same conditions in terms of these parameters and chemical control modules, and although the values shown diverge slightly from industrial figures, they are important insofar as they can be used to establish an experimental baseline of very similar chemical conditions.

3.4. Free lime (CaO) content in the clinker

The free lime content in the clinker, regarded to be a practical measure of the degree of raw mix clinkerization, was found with the ethylene glycol method (Table 4).

The pattern of free lime content in clinker over the temperature range studied (1,350, 1,400, 1,450 °C) indicates that raw mix burnability improves with rising temperatures in general and more intensely in samples M-3 and M-4. For instance, for temperatures on the order of 1400 °C, the benefit of adding slag to raw mixes as a partial substitute for ignimbrite and hematite consists in a moderate increase in CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ system

TABLA 3/ TABLE 3
Módulos y factores de control químico
Chemical control modules and factors

Muestra <i>Sample</i>	Módulos y factores/ Modules and factors				M-170
	FSC	MS	MA	AT	
M-1	99.61	2.54	1.30	0.39	77.79
M-2	99.76	2.52	1.47	0.57	78.09
M-3	99.56	2.58	1.35	0.40	78.42
M-4	99.45	2.58	1.53	0.56	77.60

TABLA 4/ TABLE 4
Contenido de cal libre (CaO_f) en clíker
Free lime (CaO_f) content in the clinker

Temperatura (°C) <i>Temperature (°C)</i>	Cal libre (%)/ Free lime (%)		
	1350	1400	1450
Muestra <i>Sample</i>			
M-1	3.11	1.85	0.82
M-2	3.40	1.82	0.70
M-3	2.86	1.66	0.88
M-4	2.80	1.53	0.79

claramente si consideramos que la adición de 1,85% de escoria en M-3 (1,66% CaO_f) representa una disminución del contenido de cal libre en 10,27% comparada con M-1 (1,85% CaO_f), mientras que en M-4 se adiciona el 1,25% de escoria y el contenido de cal libre disminuye en 15,93% si comparamos M-4 (1,53%) con M-2 (1,82%).

3.5. Caracterización por difracción de rayos X de las muestras de clínker

El total de las muestras de clínker fueron caracterizadas por difracción de rayos X con el objetivo de confirmar la presencia de las fases típicas del clínker y, como una parte complementaria, se cuantifican las fases utilizando el método de Rietveld (Tabla 5).

Los difractogramas de los clíkeres tipo II (M-1 y M-3) a 1.400 °C se muestran en la Figura 2, en donde se pueden identificar las principales fases del clínker. Estos resultados confirman que la adición de escoria en la mezcla cruda (M-3) como sustituto parcial de mineral de ignimbrita y hematita no forma fases nuevas o no deseadas en el clínker.

La caracterización por difracción de rayos X de los clíkeres tipo I (Figura 3) obtenidos a partir del tratamiento térmico a 1.400 °C de las muestras M-2 (referencia) y M-4 confirma la presencia de las principales fases del clínker Portland. En M-4 no se identificaron fases nuevas o no deseadas, estos resultados soportan el hecho de que la escoria producida en el proceso de fundición de sulfuros de cobre puede ser utilizada como sustituto de la hematita en la formación de mezclas crudas para cemento Portland.

reactivity, as the figures show: mix M-3, with 1.85% slag, has 1.66% CaO_f, 10.27% less than M-1 (1.85% CaO_f), while M-4, which contains 1.25% slag, has a 15.93% lower free lime content than M-2 (1.53% compared to 1.82%).

3.5. X-ray diffraction characterization of clinker samples

All the clinker samples were characterized with X-ray diffraction techniques to confirm the presence of the standard clinker phases, which were quantified using the Rietveld method (Table 5).

Such main phases can be identified in Figure 2, which shows the diffractograms for the type II (M-1 and M-3) clinker at 1,400 °C. These results confirm that the addition of slag to the raw mix (M-3) as a partial substitute for mineral ignimbrite and hematite generates no new or unwanted phases in the clinker.

The X-ray diffraction characterization of type I clinkers (Figure 3) obtained from heating samples M-2 (control) and M-4 to 1,400 °C also confirms the presence of the phases typically found in Portland cement clinker. No new or unwanted phases are identified in M-4, providing further support for the feasibility of using slag produced in copper sulphide smelting as a substitute for hematite in the formation of raw mix for Portland cement.

TABLA 5/ TABLE 5
Composición del clínker (% peso)
Clinker composition by phase (% by weight)

1350 °C		% Peso/ Weight			
Muestra <i>Sample</i>		Alita/ Alite (C ₃ S)	Belita/ Belite (C ₂ S)	Aluminato/ Aluminate (C ₃ A)	Ferrita/ Ferrite (C ₄ AF)
M-1 (ref)		62.32	18.12	6.36	10.10
M-2 (ref)		61.04	18.52	8.38	8.67
M-3		62.21	18.75	6.92	9.27
M-4		61.22	18.70	8.21	9.07
1400 °C					
M-1 (ref)		69.18	12.66	5.76	10.55
M-2 (ref)		69.98	11.01	8.20	8.99
M-3		69.05	13.26	6.60	9.43
M-4		70.90	10.37	8.34	8.86
1450 °C					
M-1 (ref)		73.57	9.20	6.30	10.11
M-2 (ref)		73.91	8.23	7.51	9.65
M-3		73.61	9.47	5.88	10.18
M-4		74.21	7.64	8.44	8.95

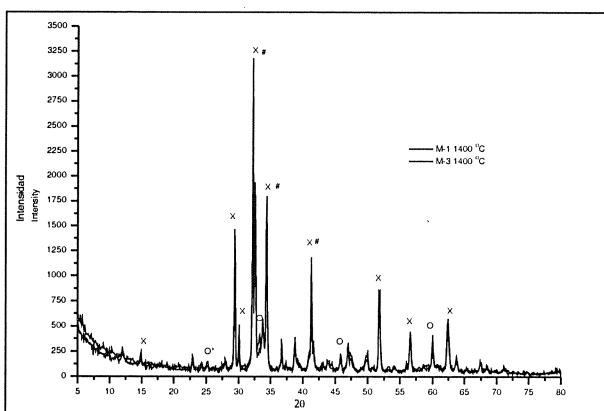


Figura 2.- Diffractogramas de los clíñkeres de M-1 y M-3 a 1.400 °C. X=C₃S, # =C₂S, O=C₃A y O'=C₄AF.

Figure 2.- Diffractograms for M-1 and M-3 clinker at 1,400 °C. X=C₃S, # =C₂S, O=C₃A and O'=C₄AF.

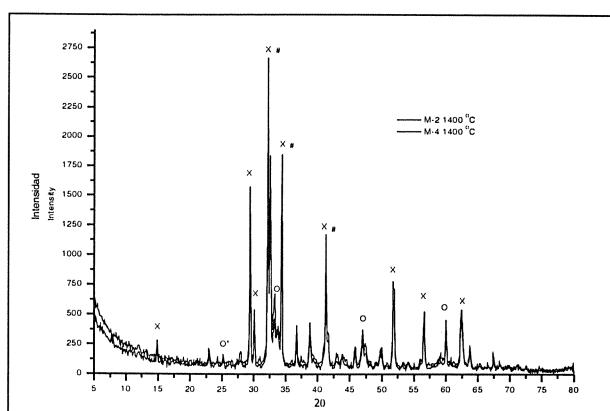


Figura 3.- Diffractogramas de los clíñkeres de M-2 y M-4 a 1.400 °C. X=C₃S, # =C₂S, O=C₃A y O'=C₄AF.

Figure 3.- Diffractograms for M-2 and M-4 clinker at 1,400 °C. X=C₃S, # =C₂S, O=C₃A and O'=C₄AF.

TABLA 6/ TABLE 6
Contenido de metales pesados en mezcla cruda y en clíñker (1.400 °C)
Heavy metal content in raw mix and clinker (1400 °C)

Muestra <i>Sample</i>	Concentración, ppm/ <i>Concentration, ppm</i>					Clíñker/ <i>Clinker</i>				
	Zn	Cu	Mo	Ti	Pb	Zn	Cu	Mo	Ti	Pb
Estándar <i>Standard</i>	--	--	--	--	--	500	100	--	--	100
M-3	320	220	80	690	40	520	350	150	1240	9
M-4	250	150	70	980	30	400	240	100	1580	8

La cuantificación de fases por medio del método de Rietveld se muestra en la Tabla 5. De manera general, las cuatro muestras presentan una tendencia normal en cuanto al incremento de la fase C₃S con su correspondiente disminución de C₂S en función de la temperatura (1.350 a 1.450 °C). Por ejemplo el análisis comparativo a temperatura de clinkerización de 1.400 °C entre las muestras M-1 y M-3 indican que no hay cambios significativos en la cantidad de C₃S y un pequeño incremento en M-3 de la fase C₂S, esto puede explicar la disminución del contenido de cal libre en M-3 comparada con M-1. Un comportamiento similar fue observado con la comparación de las muestras M-2 y M-4, un ligero incremento de la fase C₃S en M-4 comparada con M-2 con su respectivo descenso de C₂S, de aquí que la disminución del contenido de cal libre en M-4 se deba al ligero incremento de la fase alita.

3.6. Comportamiento de los metales pesados durante el proceso de formación de clíñker

La concentración de zinc, cobre, molibdeno, titanio y plomo en las muestras M-3 y M-4 fueron determinadas por absorción atómica antes y después del tratamiento térmico. En la Tabla 6 pueden observarse los contenidos de los metales pesados en los crudos de las muestras M-3 y M-4 y en sus respectivos clíñkeres obtenidos a 1.400 °C.

En los resultados presentados en la tabla anterior y específicamente en el contenido de cobre en clíñker en ambas muestras (M-3 y M-4) se excede el valor del

The results of the Rietveld method for phase quantification are given in Table 5. Generally speaking, all four samples follow a normal pattern, with phase C₃S increasing and phase C₂S concomitantly declining with temperature (over the 1,350 to 1,450 °C range). For instance, a comparative analysis of samples M-1 and M-3 at a clinkerization temperature of 1,400 °C shows that although there are no significant changes in the amount of C₃S, the slight rise in phase C₂S in M-3 would explain the lower free lime content in M-3 with respect to M-1. A similar pattern was observed with respect to samples M-2 and M-4: M-4 had a slightly higher phase C₃S, and respectively lower C₂S, content than M-2, whereby the decrease in free lime in M-4 can be attributed to the slight rise in the alite phase.

3.6. Heavy metal behaviour during clinker formation

Atomic absorption techniques were used to determine the zinc, copper, molybdenum, titanium and lead content in samples M-3 and M-4 before and after heating. Table 6 shows the heavy metal content in samples M-3 and M-4 and their respective clinkers, formed at 1400 °C.

According to the results given in the above table, the copper content in both M-3 and M-4 clinker is higher

estándar para un clínker Portland (100 ppm), el efecto de esta desviación sobre la molienda y la calidad del clínker, y sobre los procesos de hidratación de las pastas de cemento será estudiado en un futuro.

El contenido de metales pesados en el clínker corresponden con los valores de metales aportados por la escoria, estos resultados se apegan de manera muy cercana a los calculados teóricamente si consideramos la dosificación de escoria, el error instrumental y las pérdidas por ignición después de terminar el proceso de clinkerización.

El balance de materia de los metales pesados basados en los resultados mostrados en la Tabla 6, indican que el 100% del Zn, Cu, Mo y Ti son incorporados en la estructura cristalina del clínker, mientras sólo el 15% del plomo es retenido en el clínker.

La sustitución parcial de materias primas tradicionales por escoria del proceso de fundición de sulfuros de cobre tiene un efecto muy discreto sobre la ignición de las mezclas crudas, esto se puede deber a las cantidades tan pequeñas que se dosificaron en M-3 (1,85%) y M-4 (1,25%).

Este efecto marginal sobre la reactividad de las mezclas crudas (disminución del contenido de cal libre) puede explicarse en base a que el sílice de la escoria es más reactivo que el cuarzo que típicamente constituye a la ignimbrita y a la presencia de elementos trazas (Zn, Cu, Ti, Mo) que actúan como mineralizantes y/o fundentes.

La reacción más importante que se da en el rango de temperatura estudiado es la formación de la alita ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) y ésta sólo puede ocurrir en presencia de la fase líquida. La principal etapa de esta reacción es la disolución del óxido de calcio (CaO) y la belita ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), y la difusión de Ca^{2+} , O^{2-} y SiO_4^{4-} hasta el punto en donde los cristales de alita puedan formarse, crecer y precipitarse. La movilidad (coeficiente de difusión) de las diferentes especies iónicas está directamente relacionada con la estructura y las propiedades fisicoquímicas de la fase líquida y, especialmente, la viscosidad y la tensión superficial. La reducción de la viscosidad acelera la difusión de los reactantes mientras que valores altos de la tensión superficial mejora el contacto de los granos y facilita la combinación y rearreglo entre ellos. En ambos casos se promueven las reacciones de clinkerización y acelera el consumo de la cal libre (5, 6).

En referencia a los trabajos realizados por G. Kakali, K. Kolovos y S. Tsivilis en este tema, ellos estudiaron (de manera individual) y correlacionaron la configuración electrónica de algunos cationes adicionados (radio iónico, electronegatividad, intensidad de campo) a una mezcla cruda típica con el efecto de éstos sobre las propiedades de la fase líquida (punto de fusión, viscosidad, tensión superficial).

El estudio considera una fase líquida formada típicamente por Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SO_3 , Na_2O y K_2O como referencia, estableciéndose una buena relación entre los cambios de la fase líquida y los cationes adicionados. Sin embargo, estos cambios en las propiedades de la fase líquida no son

than the standard value for Portland clinker (100 ppm); the effect of this deviation on clinker grindability and cement paste hydration processes will be studied in future.

The heavy metal content in the clinker corresponds to the quantities originating in the slag; these results concur very closely with the theoretical calculations, account taken of slag dosage, instrumental error and loss on ignition after the clinkerization process is completed.

The balance of matter for the heavy metals calculated from the results given in Table 6 indicates that while 100% of the Zn, Cu, Mo and Ti was included in the crystalline structure of the clinker, only 15% of the lead was retained.

The partial replacement of traditional prime materials with copper sulphide smelting slag has a very moderate effect on the burnability of raw mixes, perhaps due to the very small doses added to M-3 (1.85%) and M-4 (1.25%).

This marginal effect on the reactivity of raw mixes (decrease in free lime content) may be attributed to the higher reactivity of the silica in the slag than of its counterpart in the quartz that typically comprises ignimbrite, as well as to the presence of trace elements (Zn, Cu, Ti, Mo) that act as mineralizing and/or fluxing agents.

The most important reaction occurring at the temperature range studied is alite ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) formation, which can only take place in the liquid phase. The key stage of this reaction is the dissolution of calcium oxide (CaO) and belite ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), with the diffusion of Ca^{2+} , O^{2-} and SiO_4^{4-} in amounts sufficient for alite to form, grow and precipitate. The mobility (diffusion coefficient) of the various ionic species is directly related to the physical-chemical structure and properties of the liquid phase, particularly viscosity and surface tension. Reduced viscosity enhances the diffusion of the reagents, while high values of surface tension improve inter-grain contact, facilitating their combination and rearrangement. Both factors further clinkerization reactions and accelerate the uptake of free lime (5, 6).

In this regard, G. Kakali, K. Kolovos and S. Tsivilis studied the correlation between the electronic configuration of certain cations (ionic radius, electro-negativity, field strength) added to a standard raw mix and the effect of these cations on liquid phase properties (melting point, viscosity, surface tension).

Their study took a standard liquid phase consisting in Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SO_3 , Na_2O and K_2O as a reference and established a good correlation between the changes in the liquid phase and the cations added. These changes in the properties of the liquid phase, however, were not reflected in the

reflejados en la reactividad total del sistema $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (5, 6). Por lo que en este trabajo la acción de los metales pesados como mineralizantes y/o fundentes es muy discreta, dadas las dosificaciones de escoria que se utilizaron en la preparación de las mezclas crudas M-3 y M-4.

4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones de este trabajo experimental se dan a continuación.

- a) Es posible utilizar la escoria del proceso de fundición de sulfuros de cobre como sustituto parcial de ignimbrita (45%) y hematita (100%) en mezclas crudas tipo II (M-1 y M-3), y como aportador del 100% de hierro en mezclas crudas tipo I (M-2 y M-4).
- b) La adición de la escoria en las muestras de crudo M-3 y M-4 mejora la reactividad (ignición), este efecto se puede observar en la disminución del contenido de cal libre en clínker a 1.400 °C. La comparación entre las muestras M-3 vs M-1 indican una disminución del contenido de cal libre del orden de 10,27% y en M-4 vs M-2 decrece en 15,93%.
- c) La incorporación de la escoria a las mezclas crudas no produce fases nuevas cuando son clinkerezadas en el rango de temperatura estudiado (1.350 a 1.450 °C)
- d) De acuerdo con el balance de materia para los elementos Zn, Cu, Ti, Mo y Pb, los primeros cuatro son retenidos en la matriz cristalina del clínker y el plomo sólo lo es en un 15%. Aunque la volatilidad del plomo representa un grave problema ambiental, debemos considerar que trabajamos en un circuito abierto, a nivel laboratorio, y que actualmente los minerales de cobre que se procesan en la plantas fundidoras están libres de plomo.
- e) El proceso de fabricación de clínker para cemento Portland puede ser una alternativa económica, técnica y ambientalmente atractiva para el coprocesamiento de la escoria de cobre. Y su uso puede estar limitado por la cantidad de plomo y azufre que ésta contenga, aunque una buena estrategia sería una mezcla entre hematita y escoria, o seleccionar una escoria de cobre libre de plomo.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) O. P. Mchenlov-Petrosyan, «Thermodynamics and kinetics of to clinker formation and cement hydration, progress in cement and makes specific», *Cement and Makes Specific Science & Technology*, Vol. 1, Part. II (1995), pp. 173-190, Abi, New Delhi 110019, India.
- (2) Invan Odler, «Improving Energy efficiency in Portland to clinker manufacturing, progress in cement and makes specific», *Cement and Makes Specific Science & Technology*, Vol. 1, Part. I (1995), pp. 174-200, Abi, New Delhi 110019, India.
- (3) Wieslaw Kurdowski, «Chemistry and mineralogy of cement, progress in cement and makes specific», *Cement and Makes Specific Science & Technology*, Vol. 1, Part. I (1995), pp. 201-236, Abi, New Delhi 110019, India.
- (4) G. Kakali, K. Kolovos, P. Loutsi, S. Tsivilis, «The effect of foreign ions on the reactivity of the $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system, Part. I: Anions», *Cement and Makes Specific Research*, Vol. 31 (2001), pp. 425-429, Pergamon, 15773 Athens, Greece.
- (5) G. Kakali, K. Kolovos, P. Loutsi and S. Tsivilis, «The effect of foreign ions on the reactivity of the $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system, Part. II: Cations», *Cem. Concr. Res.*, Vol. 32 (2002), pp. 463-469.

reactivity of the $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system (5, 6). The present findings are consistent with the above results, since the reactivity of samples M-3 and M-4 rose with the addition of the slag, although the mineralizing and/or fluxing action of the heavy metals was only moderate, given the small doses of slag used.

4. CONCLUSIONS

The chief conclusions to be drawn from this experimental study are listed below.

- a) The slag generated in copper sulphide smelting can be used as a partial substitute for ignimbrite (45%) and hematite (100%) in type II raw mixes (M-1 and M-3) and as a source of 100% of the iron in type I (M-2 and M-4) raw mixes.*
- b) The addition of slag to mixes M-3 and M-4 improves reactivity (burnability), as evinced by the decline in free lime content in the clinker formed at 1400 °C. The comparison between samples M-3 and M-1 shows a drop in free lime content on the order of 10.27%, and M-4 has 15.93% less free lime than M-2.*
- c) The inclusion of slag in raw mixes generates no new phases during clinkerezation in the temperature range studied (1,350 to 1,450 °C).*
- d) On the grounds of the balance of matter for Zn, Cu, Ti, Mo and Pb, the first four are retained in the crystalline matrix of the clinker, whereas lead uptake is only 15%. Although lead volatility is a serious environmental problem, account must be taken of the fact that while lab work is performed in an open circuit, the copper minerals processed in smelting plants today are lead-free.*
- e) Clinker manufacture for Portland cement may be an economically, technically and environmentally attractive alternative to co-processing copper slag. Nonetheless, the use of this by-product may be limited by its lead and sulphur content. A good strategy to obviate such problems may be to mix hematite and slag or select lead-free waste for these purposes.*

- (6) Wang, Sheng-gao, Yan, Jian-jun, «Effect of mineralizer of crystal seeds». Department of Materials Science and Technology, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan, Peop. Chinese Rep. (2002).
- (7) D. Stephan, R. Mallmann, D. Knofel, R. Hardtl, «High intakes of Cr, Nor and Zn in clinker, Part I. Influence of burning process and formation of phases», *Cement and Makes Specific Research*, Vol. 29 (1999), pp. 1949-1957, Pergamon, 69124 Heidelberg, Germany, September.
- (8) G. Kakali, G. Parissakis, D. Bouras, «To study on the burnability and the phase formation of PC to clinker containing Cu oxidizes», *Cement and Makes Specific Research*, Vol. 26 (1996), pp. 1473-1478, Pergamon, 15773 Athens, Greece.
- (9) M. Murat F. Sorrentino, «Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, meal Zn, to cement raw on the composition and the properties of the to clinker and cement», *Cement and Makes Specific Research*, Vol. 26, Not. 3 (1996), pp. 377-385, Pergamon, Institut National DES Sciences Appliquées de Lyon. URA CNRS 341, GEMPPM France.
- (10) Lu, Linchao; Wang, Jin; Chang, Jun; Cheng, Xin, «Influence of copper and zinc tailings on burning and properties of silicate cement», School of Materials Science and Engineering, Jinan University, Jinan, Peop. Chinese Rep. (2002).
- (11) Anna Emanuelson, Staffan Hasen, Erik Viggh, «To comparative study of ordinary and mineralized Portland cement to clinker from two different production units, Part I: Composition and hydration of the clinkers». *Cement and Makes Specific Research*, Vol. 33 (2003), pp. 1613-1621, Pergamon, SE-200 61, Malmö, Sweden.
- (12) Anna Emanuelson, Staffan Hasen, Erik Viggh, «To comparative study of ordinary and mineralized Portland cement to clinker from two different production units, Part II: Characteristics of the calcium silicates», *Cement and Makes Specific Research*, Vol. 33 (2003), pp. 1623-1630, Pergamon, SE-200 61, Malmö, Sweden.
- (13) D. Stephan, H. Maleki, D. Knofel, B. Eber, R. Hardtl, «Influence of Cr, Nor, and Zn on the properties of pure to clinker phases, Part I: C₃S», *Cement and Makes Specific Research*, Vol. 29 (1999), pp. 545-552, Pergamon, 69124 Heidelberg, Germany.
- (14) Capmas, A. «The french cement industry experience in the use of wastes fuels». V Coloquios de Directores y Técnicos de fabricas de cemento, Sevilla, España (2003), pp. 243-252.

* * *