

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



**ESTUDIO DEL EFECTO DE ALGUNOS METALES
PESADOS REFRACTARIOS EN LA
FORMACION DEL CLINKER**

POR

CARLOS ENRIQUE CASTILLO LINTON

**Como requisito parcial para obtener el grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en
Ingeniería Cerámica**

DICIEMBRE DE 1997

TM

Z5521

FCQ

1997

C3



1020121336

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**ESTUDIO DEL EFECTO DE ALGUNOS METALES
PESADOS REFRACTARIOS EN LA
FORMACION DEL CLINKER**

**Como requisito parcial para obtener el grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en
Ingeniería Cerámica**

TM
Z5521
FCQ
1997
C3

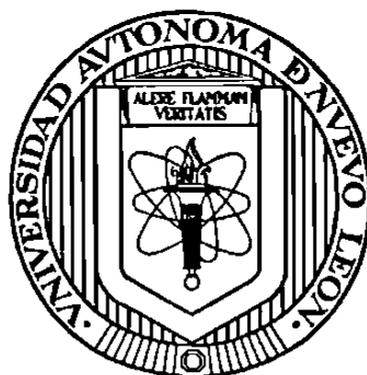
0125-06960



**FONDO
TESIS**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**ESTUDIO DEL EFECTO DE ALGUNOS METALES PESADOS
REFRACTARIOS EN LA FORMACIÓN DEL CLINKER**

Por

CARLOS ENRIQUE CASTILLO LINTON

**Como requisito parcial para obtener el grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Especialidad en
Ingeniería Cerámica**

Diciembre de 1997

**ESTUDIO DEL EFECTO DE ALGUNOS METALES PESADOS
REFRACTARIOS EN LA FORMACIÓN DEL CLINKER**

Aprobación de Tesis:

DR. WALTTER LÓPEZ GONZALEZ
ASESOR Y DIRECTOR DE TESIS

DR. ANTONIO FERNÁNDEZ FUENTES
CO-ASESOR

DRA. LETICIA M. TORRES GUERRA
REVISOR Y SINODAL

M.C. LORENA LETICIA GARZA TOVAR
REVISOR Y SINODAL

M.C. MARTHA A. SUÁREZ HERRERA
COORDINADORA DE LA ESCUELA DE GRADUADOS EN CIENCIAS

INDICE

<i>CAPÍTULO</i>	<i>PÁGINA</i>
ÍNDICE DE FIGURAS	<i>iii</i>
INDICE DE TABLAS	<i>v</i>
AGRADECIMIENTOS	<i>vi</i>
DEDICATORIA	<i>vii</i>
RESUMEN	<i>viii</i>
OBJETO DE LA INVESTIGACIÓN	<i>ix</i>
CAPÍTULO I.- INTRODUCCIÓN	<i>1</i>
I.1. Generación de Residuos	<i>2</i>
I.1.1 Antecedentes Históricos	<i>5</i>
I.1.2 Estrategia Mundial para el Tratamiento de Residuos	<i>6</i>
I.1.3 Reglamentación Oficial Mexicana de Protección Ambiental	<i>7</i>
I.2. Tecnologías para el tratamiento de Residuos	<i>9</i>
I.3. La Tecnología Cementera como alternativa de reuso de Residuos	<i>10</i>
I.3.1 Descripción del proceso de fabricación de cemento	<i>10</i>
I.3.2 Materias Primas Tradicionales y Alternas	<i>12</i>
I.3.2.1 Descripción de los procesos industriales donde se generan los residuos utilizados	<i>14</i>
I.3.2.2 Mecanismos de inmovilización de metales pesados en clínker y cemento	<i>17</i>
CAPÍTULO II.- OBJETIVOS	<i>20</i>

CAPÍTULO III.- EXPERIMENTAL	22
III.1 Diseño del sistema para simular a nivel laboratorio el horno cementero	23
III.2 Metodología de caracterización de Materias Primas y residuos	24
III.3 Diseño y sinterización de harina cruda	27
III.4 Metodología de evaluación del clínker producido con y sin residuos	28
III.5 Metodología de evaluación del cemento producido con y sin residuos	29
CAPÍTULO IV.- RESULTADOS	30
IV.1. Resultados de la calibración del horno tubular con equipo de muestreo de gases	31
IV.2. Análisis químico, físico y mineralógico de las materias primas	34
IV.3. análisis químico, físico y mineralógico de los residuos	35
IV.4. Caracterización de Harina Cruda diseñada	37
IV.5. Estudio del Clínker Producido con harina cruda tradicional y con harina cruda alterna	38
IV.5.1. Análisis químico por fluorescencia de rayos-X	38
IV.5.2. Análisis mineralógico por difracción de rayos-X	39
IV.5.3. Análisis mineralógico por Microscopía Óptica	41
IV.5.4. Análisis por Microscopía Electrónica	43
IV.5.5. Análisis de metales pesados por ICP	47
IV.5.6. Análisis de lixiviación de metales pesados por ICP	48
CAPÍTULO V.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS	49
CAPÍTULO VI.- CONCLUSIONES	54
CAPÍTULO VII.- BIBLIOGRAFÍA	56

INDICE DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINA
Figura I.1.- Flujo de materiales y generación de residuos en una sociedad tecnológica	2
Figura I.2.- Clasificación de los residuos según su origen	3
Figura I.3.- Principales constituyentes de los residuos sólidos municipales, 1990 (EPA)	3
Figura I.4.- Generación de residuos sólidos municipales, 1960 - 2000 (EPA)	4
Figura I.5.- Estrategia Mundial para el tratamiento de los residuos	5
Figura I.6.- Evolución de la Reglamentación Oficial Mexicana para el tratamiento de los residuos	7
Figura I.7.- Organización de la Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca	8
Figura I.8.- Tecnologías actuales para el tratamiento de residuos	9
Figura I.9.- Representación esquemática del proceso de fabricación de cemento	10
Figura I.10.- Algunos residuos que puede asimilar el proceso cementero	12
Figura I.11.- Representación esquemática del proceso de refinación del petróleo	15
Figura I.12.- Estructura de catalizadores, (a) catalizador poroso de α -Al ₂ O ₃ ; (b) representación de la red de poros paralelos de la zeolita ZSM-5	16
Figura I.13. (A) Mecanismos de formación de soluciones sólidas; (B) ejemplos de formación de soluciones sólidas, (a) continua, (b) con límite de B=70% y (c) con límite de B=80%	18
Figura III.1. Equipo de laboratorio utilizado para simular el horno cementero	23
Figura III.2.- Determinación de la longitud efectiva de calentamiento	24
Figura III.3. Metodología de caracterización de materias primas y residuo	25
Figura III.4. Espectrofotómetro de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP)	26
Figura III.5.- Difractómetro de Rayos-X	26
Figura III.6.- Procedimiento experimental para la sinterización de las harinas crudas	27
Figura III.7. Tipos de enfriamiento aplicados a los clinker tradicional y alterno producidos	28
Figura III.8. Metodología de caracterización de clínker con y sin residuos	28
Figura III.9.- Procedimiento para la preparación de cemento	29
Figura IV.1.- Tabla de temperaturas y curvas de calibración para horno tubular con y sin flujo de gases	31
Figura IV.2.- Gráfica comparativa del contenido de metales en los residuos y en la arcilla tradicional	37
Figura IV.3.- Metales pesados presentes en la harina cruda tradicional y en la harina cruda alterna	38

Figura IV.4.- Análisis químicos por FRX de los clínkeres sinterizados en atmósfera de aire y en atmósfera de argón	38
Figura IV.5.- Difracciones de rayos-x comparativas, obtenidas de los análisis del (a) clinker tradicional y alterno, (b) fases líquidas de los clínkeres tradicional y alterno y (c) fases de silicatos de los clínkeres tradicional y alterno	39
Figura IV.6.- Difracciones de rayos-x comparativas, obtenidas de los análisis del (a) clinker tradicional y alterno, (b) fases líquidas de los clínkeres tradicional y alterno y (c) fases de silicatos de los clínkeres tradicional y alterno	40
Figura IV.7.- Diferencias existentes entre el clinker referencia y el clinker sinterizado con metales pesados. Clinkerización en atmósfera de aire	41
Figura IV.8.- Diferencias existentes entre el clinker referencia y el clinker sinterizado con metales pesados. Clinkerización en atmósfera de argón	42
Figura IV.9.- Imagen y espectros obtenidos por microscopía electrónica de barrido para el clinker tradicional, sinterizado en atmósfera de aire	43
Figura IV.10.- Imagen y espectros obtenidos por microscopía electrónica de barrido para el clinker alterno, sinterizado en atmósfera de aire	44
Figura IV.11.- Imagen y espectros obtenidos por microscopía electrónica de barrido para el clinker tradicional, sinterizado en atmósfera de argón	45
Figura IV.12.- Imagen y espectros obtenidos por microscopía electrónica de barrido para el clinker alterno, sinterizado en atmósfera de argón	46

INDICE DE TABLAS

	PÁGINA
Tabla I.1.- Componentes Tóxicos de los residuos municipales	4
Tabla I.2.- Medidas adoptadas para disminuir el problema de generación de residuos	5
Tabla I.3.- Principales elementos secundarios presentes en las materias primas	13
Tabla I.4.- Algunos residuos que pueden utilizarse como <i>materias primas alternas</i>	14
Tabla I.5.- Modificación del parámetro de celda del C3S	18
Tabla IV.1.- Diferencial de temperatura con respecto al centro del horno tubular	32
Tabla IV.2.- Valores obtenidos de Cal libre para el clinker sinterizado en el horno tubular	33
Tabla IV.3.- Flujos de gas y rampas de calentamiento utilizados durante la operación del horno tubular	33
Tabla IV.4.- Análisis químico, físico y mineralógico de las materias primas	34
Tabla IV.5.- Elementos menores presentes en las materias primas tradicionales en ppm	35
Tabla IV.6.- Análisis químicos completos de las materias primas tradicionales	35
Tabla IV.7.- Análisis químicos de los residuos	35
Tabla IV.8.- Metales pesados presentes en el catalizador agotado	36
Tabla IV.9.- Caracterización física de los residuos	36
Tabla IV.10.- Comparación de los Módulos de la Harina Cruda tradicional y de la Harina Cruda alterna	37
Tabla IV.11.- Elementos presentes en las fases del clinker tradicional, sinterizado en atmósfera de aire	43
Tabla IV.12.- Elementos presentes en las fases del clinker alterno, sinterizado en atmósfera de aire	44
Tabla IV.13.- Elementos presentes en las fases del clinker tradicional, sinterizado en atmósfera de argón	45
Tabla IV.14.- Elementos presentes en las fases del clinker alterno, sinterizado en atmósfera de argón	46
Tabla IV.15.- Metales Pesados Presentes en clinker tradicional y en el clinker alterno, atmósfera de aire	47
Tabla IV.16.- Metales Pesados Presentes en clinker tradicional y en el clinker alterno, atmósfera de aire	47

AGRADECIMIENTOS

Antes que a nadie, quisiera agradecer a Dios, el haberme brindado la oportunidad de vivir para realizar y ver concluída esta importante etapa de mi vida. De igual forma, agradezco a mis padres su ayuda, apoyo y comprensión en cada uno de los momentos difíciles durante el desarrollo de este trabajo.

Quiero externar mi agradecimiento a la Facultad de Ciencias Químicas, quien a través del Proyecto UNI-EMPRESA, me permitió llevar a cabo la realización de la Maestría en Ciencias. Agradezco de una manera muy especial, al Dr. Walther López, quien con sus conocimientos, consejos y ayuda, contribuyó en gran parte a la realización de esta Tesis.

También agradezco al Dr. Antonio Fernández por su valiosa colaboración y sus atinados comentarios en la revisión final de esta Tesis.

Agradezco a la Dra. Leticia M. Torres Guerra, por la oportunidad de pertenecer a su grupo de investigación, así como por su colaboración en la revisión de esta tesis.

Quiero agradecer a todas y cada una de las personas que de una u otra manera, contribuyeron a que la realización de este trabajo, fuera posible. Agradezco al Laboratorio Central de Cemex, el permitirme desarrollar una parte importante del trabajo experimental en sus instalaciones. De igual forma, agradezco al Laboratorio de Pro-Ambiente por todo el apoyo y facilidades brindadas durante mi estancia en sus instalaciones, a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica y sobretodo a todas las personas del Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales Cerámicos, por su apoyo y su amistad.

GRACIAS

DEDICATORIA

A mis padres:

***Andrés Carlos Castillo Sánchez
Rita Margarita Linton de Castillo***

A mis hermanos:

***Mayra Nallely Castillo Linton
Alberto Iván Castillo Linton***

RESUMEN

Carlos Enrique Castillo Linton

Fecha de Graduación: Diciembre de 1997

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio:

Estudio del Efecto de Algunos Metales Pesados Refractarios, en la Formación del Clínter.

Número de Páginas: 59

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Cerámica

Área de Estudio: Química Inorgánica

Propósito y Método del Estudio: El propósito del estudio fué el de comprobar si el proceso cementero era capaz de asimilar, dos residuos industriales que se alimentarían al proceso como sustitutos de materia prima tradicional y observar el efecto de los metales pesados contenidos en los residuos en la formación del clínter. El método utilizado para la obtención del clínter es mediante la sinterización de harina cruda en un horno tubular con alimentación de aire ó argón y capturando los gases o metales volátiles generados durante la reacción. La caracterización de los clínteres obtenidos (tradicional que es la referencia y el alterno que es el clínter con metales pesados), se realizó mediante Fluorescencia de Rayos-X, Microscopía Óptica, Difracción de Rayos-X en polvos, Microscopía Electronica y Espectroscopía de Emisión de Plasma.

Contribuciones y Conclusiones: Se reportó que los residuos utilizados como sustitutos de arcilla y de alúmina, no afectan de manera significativa la composición química del clínter preparado en atmósfera de argón y de aire. Sin embargo, la composición mineralógica del clínter se ve fuertemente afectada por la incorporación de los metales pesados a las diferentes fases del clínter de cemento portland. Estos cambios se ven reflejados principalmente en el tamaño y forma de los cristales. El clínter obtenido con los residuos, presenta un aumento considerable de la fase C2S, sin importar la atmósfera existente durante la sinterización.

OBJETO DE LA INVESTIGACIÓN

El presente trabajo, tiene como objetivo, el aportar una alternativa de solución al problema de disposición de dos residuos sólidos, a través de la tecnología cementera.

Los residuos en cuestión son: (a) un catalizador agotado proveniente de la industria de Refinación del Petróleo, y (b) una arena proveniente de la industria de fundición de bronce.

En el caso del catalizador agotado, representa un material al que se le tiene que buscar una solución porque: (1) su volumen de generación es muy alto, y (2) porque es un material considerado o clasificado por la Reglamentación Oficial Mexicana, como **Peligroso**, debido a que contiene metales pesados lixiviables, en concentraciones superiores a las permitidas.

En el caso de la arena de fundición, es un material **no peligroso**, pero que de igual forma, tiene volúmenes de generación muy altos.

Actualmente, ambos materiales se envían a confinamientos controlados.

Ahora bien, ¿por qué recurrir a la industria del cemento para disponer de estos residuos?, en primer lugar, porque existen muchos antecedentes en donde la industria del cemento ha reutilizado con éxito, residuos de otras empresas para incorporarlo dentro del proceso ya sea como materia prima, o como fuente de energía (combustible). Ejemplo de esto lo constituye el aprovechamiento de la escoria de alto horno, residuo de la industria metalúrgica utilizado en la industria del cemento en la fabricación de cemento de escoria. Este residuo se utiliza en algunas plantas de manera rutinaria sin problema alguno.

Teniendo en mente este tipo de antecedentes, y tomando en cuenta que, en el caso del catalizador agotado, no existe otra opción en México (en E.U.A., este material se somete a un proceso de extracción de metales, pero esto implica la “exportación” del material además del costo del tratamiento, lo cual, evidentemente, aumenta el costo total) distinta al confinamiento controlado, se planteó la posibilidad de utilizar la industria cementera como medio para disponer de estos residuos de una manera **confiable y ecológica**.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

I.1.- GENERACIÓN DE RESIDUOS

Desde los días de la sociedad primitiva, los seres humanos y los animales han utilizado los recursos de la tierra para la supervivencia y la evacuación de residuos. Estos residuos son normalmente sólidos y con frecuencia el término “residuo” se confunde con la palabra “basura”, la cual sugiere que el material es inútil e indeseable. La diferencia entre residuo y basura consiste en que la basura es una mezcla de residuos, los cuales, debido a la complejidad y costoso de su separación, se desecha como inútil. Un residuo en cambio, si se trata adecuadamente, puede llegar a convertirse en fuente de energía o incluso, en materia prima para algún proceso diferente al que lo generó.

Actualmente, el desarrollo de una sociedad tecnológica, trae consigo problemas asociados a la generación y evacuación de los residuos. Una indicación de cómo y donde se generan los residuos en una sociedad tecnológica, se muestra en el diagrama de flujo de materiales de la Figura I.1 [1].

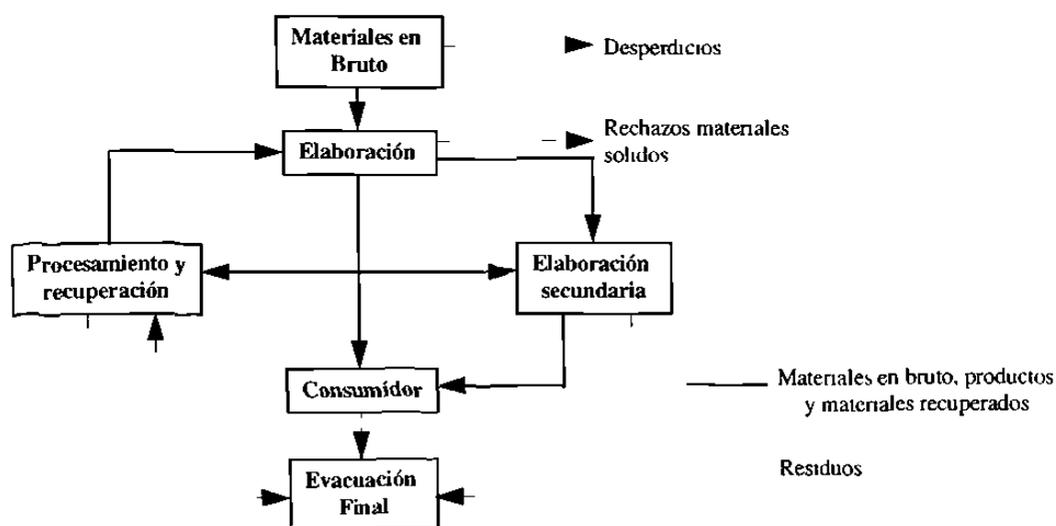


Figura I.1.- Flujo de materiales y generación de residuos en una sociedad tecnológica.

En una sociedad tecnológica se generan muchos tipos de residuos. En la Figura I.2, se presenta una clasificación de los residuos generados en una sociedad tecnológica, según su origen.

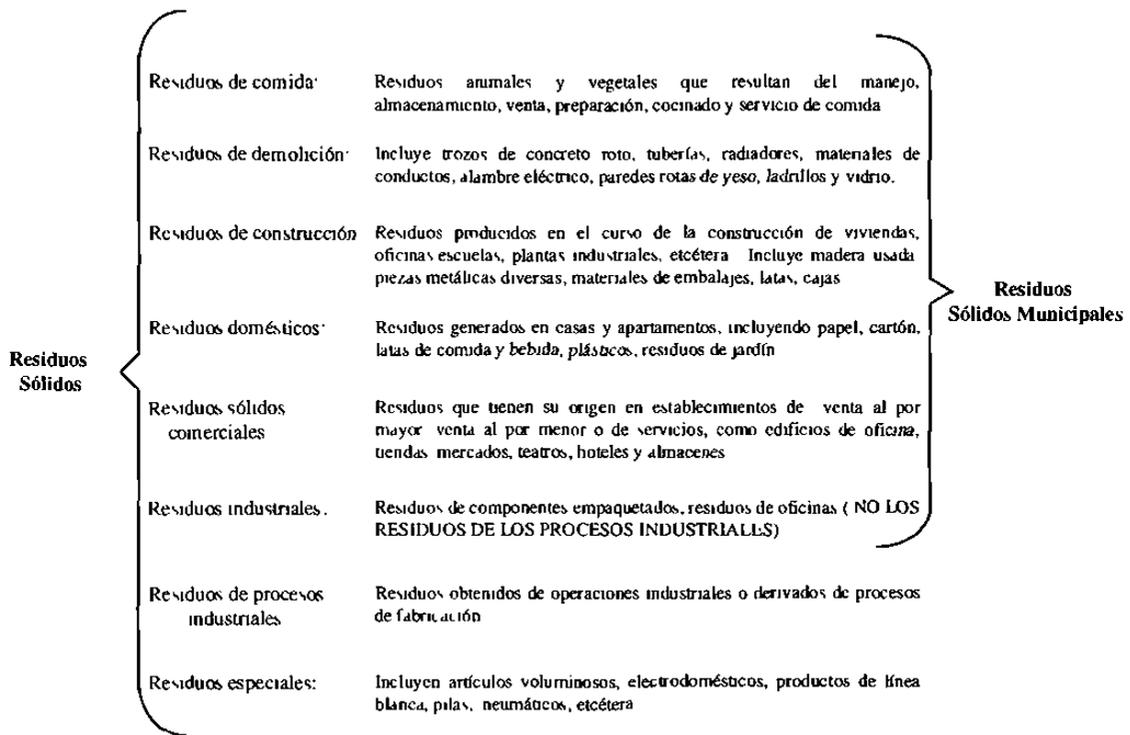


Figura I.2.- Clasificación de los residuos según su origen [2].

La U.S. Environmental Protection Agency (EPA), define como *residuo municipal* al conjunto de los residuos de comida, de demolición, de construcción, domésticos, comerciales e industriales, y señala que principalmente están formados de vidrio, papel, metales, plásticos, como se muestra en la Figura I.3 [3].

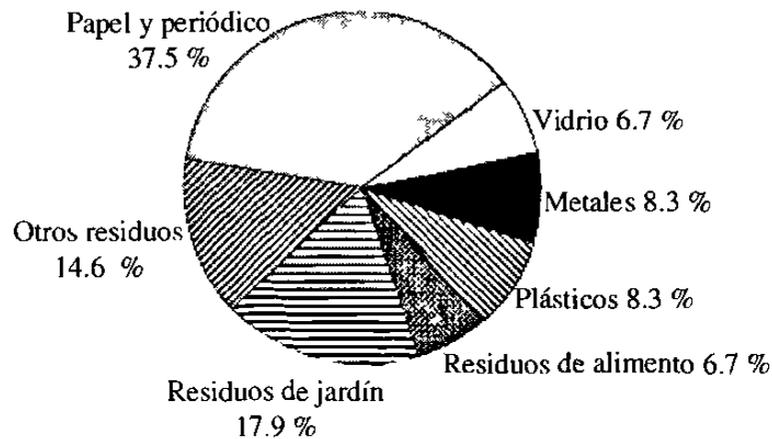


Figura I.3.- Principales constituyentes de los residuos sólidos municipales, 1990 (U.S. Environmental Protection Agency).

Evidentemente, existe una *problemática* muy fuerte asociada a la generación de residuos. Los dos motivos principales de esto son: a) *su volumen de generación* y b) *su toxicidad*.

En la siguiente gráfica se presenta el incremento en la generación de *residuos municipales* en los Estados Unidos de América, donde se tuvo un crecimiento de 88 millones de toneladas en 1960 hasta cerca de 196 millones de toneladas en 1990. Si se continúa con ese ritmo de crecimiento, la U.S. Environmental Protection Agency (EPA) estima que para el año 2000, la generación de *residuos municipales* alcance las 222 millones de toneladas solo en los E.U.

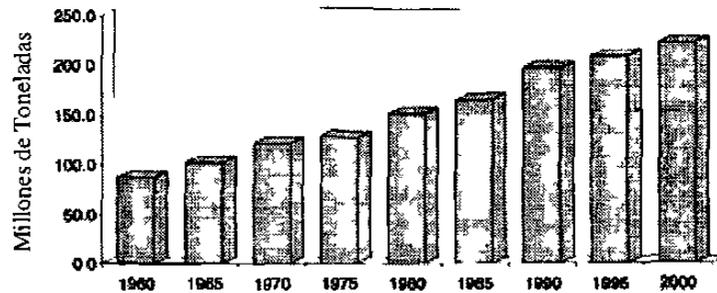


Figura I.4.- Generación de residuos sólidos municipales, 1960 - 2000 (EPA).

La segunda cuestión alarmante en la problemática de la generación de residuos, es la *toxicidad* de estos materiales. Tan sólo los *residuos municipales*, es decir, los que genera la población en sus casas, oficinas, hospitales y demás lugares de trabajo, representan en muchas ocasiones *residuos peligrosos* debido a su alta toxicidad. En la Tabla I.1, se presentan los *componentes tóxicos* más comunes presentes en los *residuos municipales* y sus efectos sobre la salud [4].

Tabla I.1.- Componentes Tóxicos de los residuos municipales.

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

I.1.1.- ANTECEDENTES HISTÓRICOS

Durante el desarrollo de la humanidad, el hombre se ha dado cuenta del enorme problema que representa la generación de los residuos y ha desarrollado, a través del tiempo, diversas acciones enfocadas hacia la disminución y manejo efectivo de los residuos. En la Tabla I.2, se presenta un resumen cronológico de las acciones y medidas que se han desarrollado para disminuir este problema [5-7]:

Tabla I.2.- Medidas adoptadas para disminuir el problema de generación de los residuos

AÑO	SUCESO
Inicio de la humanidad	No requerían ningún manejo de residuos, porque eran poblaciones nómadas y la generación de basura (residuos) era pequeña.
10,000 A.C.	El hombre empieza a colonizar los pueblos de forma permanente y surge la necesidad de manejar la basura (residuos).
500 A.C.	Atenas, organiza el primer basurero municipal, localizado a 1 milla fuera de la ciudad.
Edad Media	La disposición de la basura es una responsabilidad individual.
1388	El parlamento inglés prohíbe la disposición de residuos en vías públicas, zanjas y canales.
1400	En París, la basura es apilada y retirada de la ciudad, porque era un problema para la defensa del país.
1874	El gobierno de Nottingham Inglaterra, asume cada vez más el manejo de residuos y aplican un sistema de incineración al que llamaron sistema "destructor".
1885	Se construye en Nueva York, el primer incinerador municipal.
Después de la II guerra mundial	Se toma conciencia del problema que representa enterrar los residuos.
1965	En Estados Unidos, se crea la primer ley federal para el manejo de residuos decretada por el "Acta de Evacuación de Residuos Sólidos" (SWDA), la cual autoriza recursos y concesiones del estado.
1970	El Acta de Evacuación de Residuos Sólidos fue enmendada por la ley pública de Estados Unidos, siendo ahora el Acta de Recuperación de Recursos, su objetivo es que la evacuación de residuos sólidos sea cambiada por reciclaje o reuso.
1970	Se forma la Agencia de Protección al Ambiente de Estados Unidos (US EPA), encargada de las regulaciones federales para el control de la contaminación del aire y agua, radiación, pesticidas peligrosos, recursos ecológicos y disposición de residuos sólidos.
1976	El progreso logrado con el Acta de Recuperación de Recursos lleva al congreso a modificar el acta siendo ahora Acta de Recuperación y Conservación de Recursos (RCRA).
1980	La ley pública de Estados Unidos decreta el Acta Conjunta de Responsabilidad Legal y Respuesta a la Compensación Ambiental (CERCLA) con el fin de dar respuestas y financiar las actividades de la evacuación de residuos peligrosos.
1978-1988	La EPA, estima que cerca de 10,000 rellenos sanitarios fueron cerrados, por la falta de capacidad en las rellenos sanitarios para disposición.
1988	En México, se crea la Reglamentación Oficial Mexicana con la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente.
1993	Se crea la Norma Oficial Mexicana en Materia de Protección al Ambiente NOM-CRP-ECOL/93.
1996	Se realizaron modificaciones a las Normas Oficiales, específicamente para obligar a la búsqueda de métodos de reciclaje o reuso de residuos tanto peligrosos como no peligrosos antes de pensar en confinarlos.

I.1.2.- ESTRATEGIA MUNDIAL PARA EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS

Un acontecimiento relevante en lo que al manejo de residuos se refiere, tuvo lugar en el año de 1989, cuando la U.S. Environmental Protection Agency (EPA), publicó el reporte “*The Solid Waste Dilema: An Agenda for Action*”, donde se establece que el manejo integral de los residuos sólidos, debe jerarquizarse de la siguiente manera [8]:

1. **Reducir** la generación de los residuos: implica el tratar de reducir no solo el volumen de generación de los residuos, sino también reducir la toxicidad de los mismos.
2. **Reciclar** o reutilizar tanto como sea posible: implica el buscar alguna utilidad a los residuos
3. **Incinerar**: si no se puede reducir la generación y tampoco es posible reutilizar el residuo, el siguiente paso es la reducción de volumen a través de la incineración
4. **Enterrar en confinamientos controlados**: siguiendo esta estrategia de tratamiento de los residuos, se busca minimizar la cantidad de residuos en los confinamientos, ya que si algún material no se aprovecha, lo que se enterra son ya solamente sus cenizas y no todo el volumen inicial.

El documento anterior representó una unificación de criterios, ya que para su desarrollo, la EPA trabajó en conjunto con asociaciones de comercio, grupos ambientales, organizaciones de gobierno y con diferentes ciudades.

Esta declaración de prioridades, mundialmente se conoce como la *estrategia mundial para el tratamiento de residuos* y permite a los estados y gobiernos, enfocar sus esfuerzos y desarrollar planes y estrategias claras para optimizar el tratamiento de los residuos. Se representa mediante la pirámide invertida de la Figura I.5.

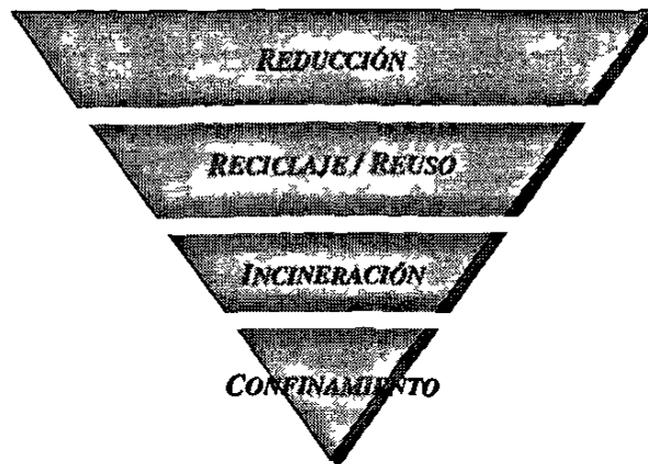


Figura I.5.- Estrategia Mundial para el tratamiento de los residuos.

I.1.3.- REGLAMENTACIÓN OFICIAL MEXICANA DE PROTECCIÓN AMBIENTAL

En México, la Reglamentación Oficial Mexicana inicia hasta el año de 1988, con la creación del Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Medio Ambiente. Anteriormente, la reglamentación se fraccionaba en diferentes dependencias del ejecutivo federal, como eran:

- SEDESOL: El instituto Nacional de Ecología; La Procuraduría Federal de Protección al Ambiente y la Dirección General de Zona Marítimo Terrestre.
- SAGAR: La Subsecretaría Forestal y La Comisión Nacional del Agua

En el Figura I.6, se presenta la evolución que hasta el momento ha tenido la Reglamentación Oficial Mexicana [9]:

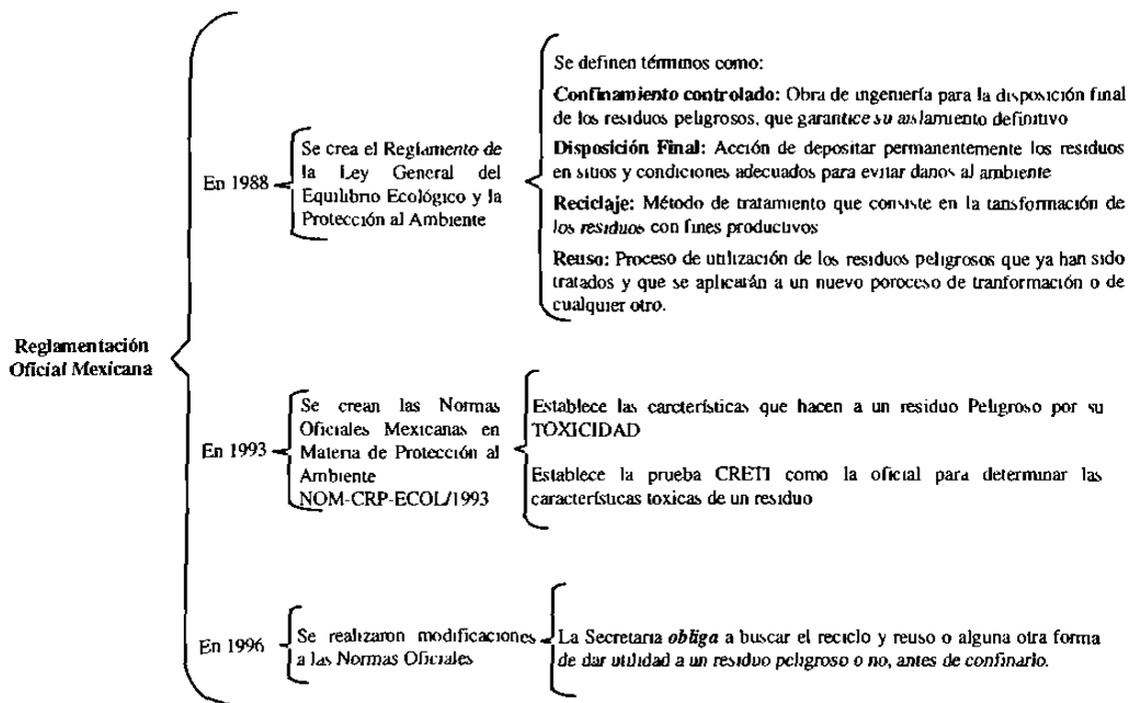


Figura I.6.- Evolución de la Reglamentación Oficial Mexicana para el tratamiento de los residuos, 1988 - 1996.

Actualmente, el organismo rector encargado de promover y realizar las acciones necesarias para la protección al ambiente y el aprovechamiento sustentable de los recursos naturales es la Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAP), creada el 28 de noviembre de 1994 por decreto Presidencial.

Algunos de los instrumentos jurídicos que le dan vida son: La Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, La Ley Orgánica de Administración Pública Federal, La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Medio Ambiente, entre otras. En la Figura I.7, se presenta la estructura de la SEMARNAP [10]:

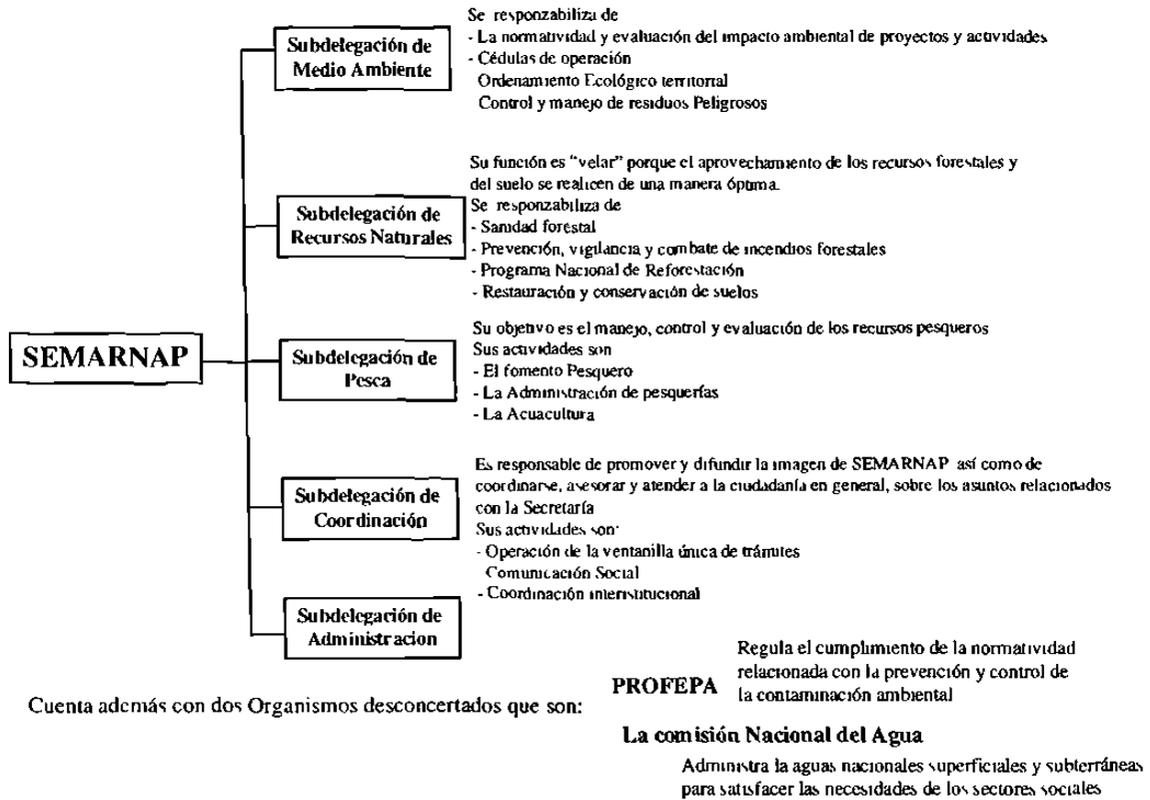


Figura I.7.- Organización de la Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAP).

Dentro de la Secretaría de Medio Ambiente, se encuentra el Instituto Nacional de Ecología (INE), que dentro de sus funciones tiene el manejo y disposición de residuos en el país.

I.2. TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS

Las principales tecnologías para el tratamiento de los residuos, se presentan en la Figura I.8 [11]:

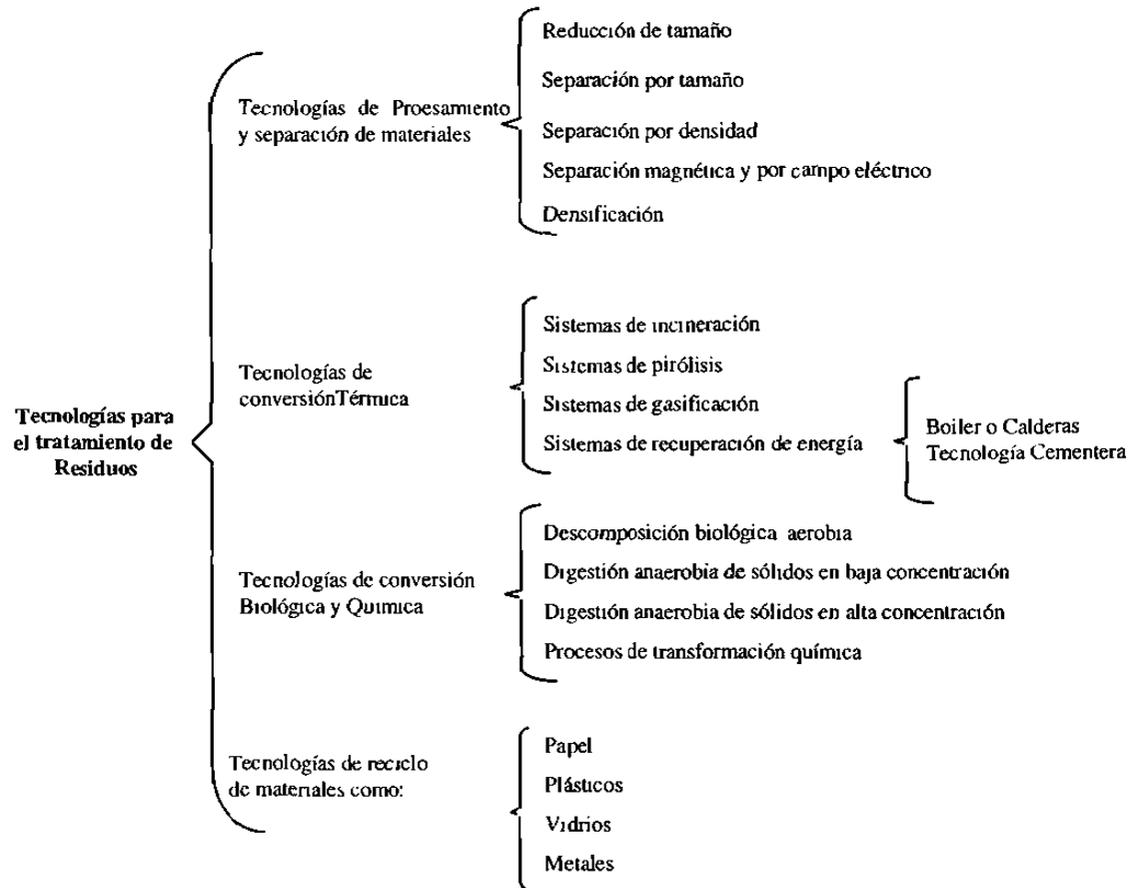


Figura I.8.- Tecnologías actuales para el tratamiento de residuos.

Actualmente, existen algunas tecnologías completamente establecidas para el tratamiento de residuos, como lo son las tecnologías de reciclaje de materiales tales como el vidrio, el papel, los plásticos y los metales. Actualmente las Tecnologías de conversión biológica y química, son las más utilizadas para la transformación de los materiales de residuos orgánicos. Sin embargo, últimamente, los desarrollos tecnológicos se han enfocado hacia la recuperación de energía o aprovechamiento de los residuos a través de procesos de incineración. En este contexto, se encuentra la tecnología cementera.

I.3. LA TECNOLOGÍA CEMENTERA COMO ALTERNATIVA DE REUSO DE RESIDUOS

La industria cementera representa una tecnología para el manejo efectivo tanto de residuos peligrosos como no peligrosos en todo el mundo [12]. La principal razón de esto es la elevada temperatura de operación de los hornos de cemento, que llegan incluso a superar los 1450°C mientras que los hornos incineradores operan a temperaturas de 1370°C.

Estas temperaturas y el tiempo de residencia en el horno, aseguran la total desintegración de los componentes orgánicos presentes en los combustibles, mientras que en los compuestos inorgánicos , asegura su reducción hasta cenizas, que son integradas al clinker, a diferencia de los incineradores, donde las cenizas residuales, deben ser enterradas en confinamientos controlados.

A continuación se dará una descripción del proceso cementero como tecnología para el reuso de residuos.

I.3.1.- DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DE CEMENTO

El clinker de cemento Portland se produce en hornos rotatorios de alta temperatura y es el resultado de la calcinación de los óxidos de calcio, silicio, aluminio y hierro, a temperaturas superiores a 1450°C.

En la Figura I.9, se presenta un diagrama esquemático del proceso de fabricación de cemento [12].

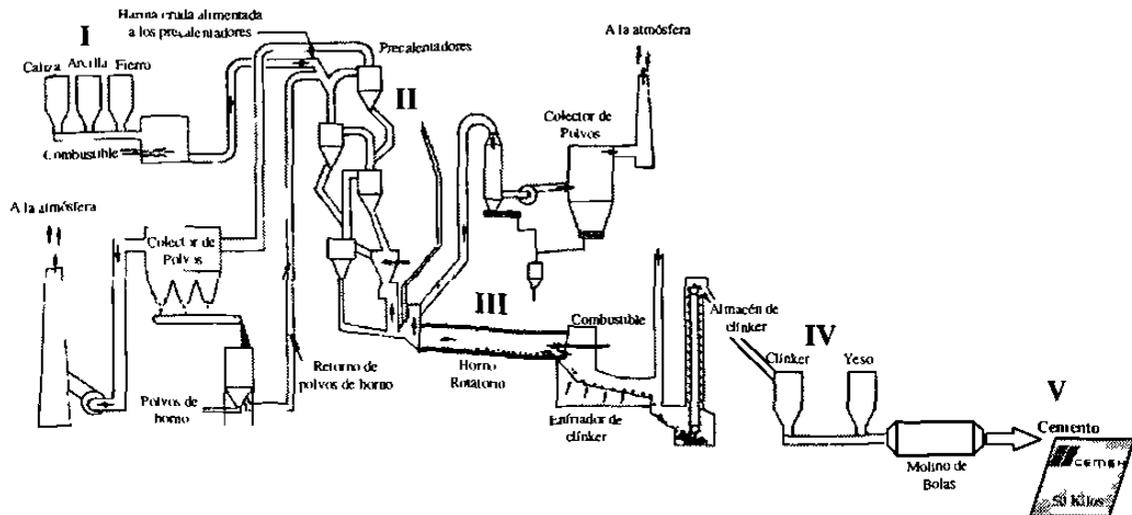


Figura I.9.- Representación esquemática del proceso de fabricación de cemento.

Los hornos cementeros se consideran una alternativa para el manejo de residuos por la alta temperatura que manejan. Esta temperatura, asegura la completa destrucción de una amplia gama de residuos orgánicos e inorgánicos.

En la Figura I.10, se presenta el proceso cementero y algunos de los residuos que este puede asimilar [14-17].

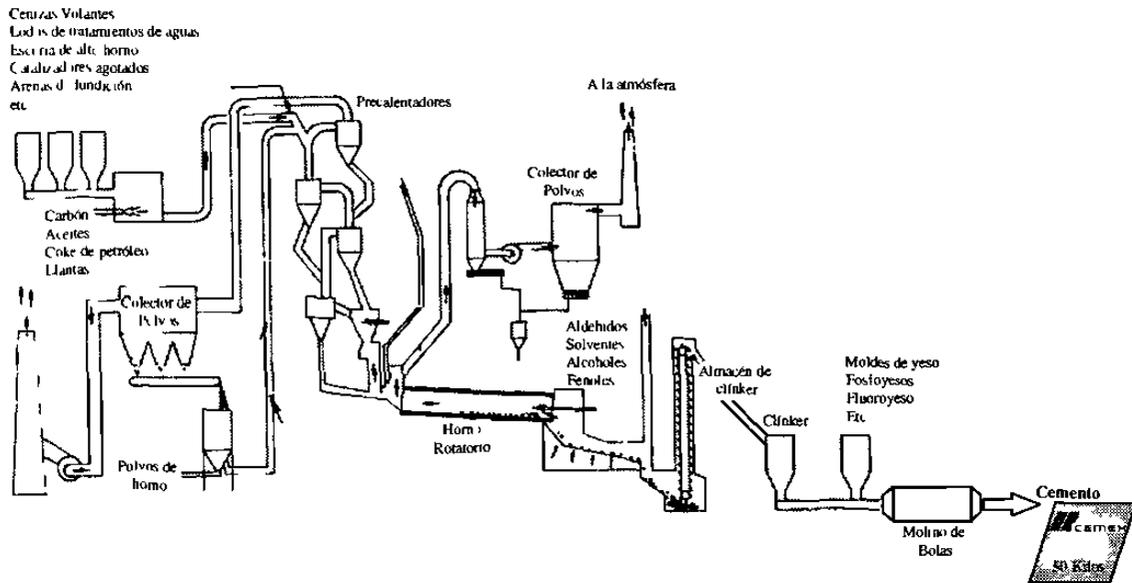


Figura I.10.- Algunos residuos que puede asimilar el proceso cementero.

I.3.2.- MATERIAS PRIMAS TRADICIONALES Y ALTERNAS

Las materias primas ordinarias (calizas, arcillas y minerales de fierro), traen en su composición trazas de compuestos secundarios, como pueden ser álcalis, cloruros, fluoruros y metales pesados como vanadio (V), níquel (Ni), zinc (Zn), cromo (Cr), arsénico (As), entre otros.

En la Tabla I.3, se presentan los elementos secundarios existentes en las materias primas tradicionales [18].

Tabla I.3.- Principales elementos secundarios presentes en las materias primas

Elementos	Arcilla	Piedra Caliza	Harina Cruda
	10 ⁻⁴ % P/P (ppm)		
Vanadio	98 - 170	10 - 80	32 - 102
Zinc	59 - 115	22 - 24	31 - 47
Cromo	90 - 109	1.2 - 16	23 - 39
Níquel	67 - 71	1.5 - 7.5	18 - 23
Plomo	13 - 22	0.4 - 13	4 - 15
Arsénico	13 - 23	0.2 - 12	3 - 15
Cadmio	0.016 - 0.3	0.035 - 0.1	0.04 - 0.15
Talio	0.7 - 1.6	0.05 - 0.5	0.21 - 0.78
Cloro	15 - 450	50 - 240	40 - 290
Flúor	300 - 990	100 - 940	300 - 950
Bromo	1 - 58	5.9	4.7 - 18.9
Iodo	0.2 - 2.2	0.25 - 0.75	0.24 - 1.1

Sin embargo, existen otros materiales capaces de aportar el CaO, SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃, necesarios para la formación del clinker. Estos materiales se conocen como *Materias Primas Alternas* y por lo general son residuos de procesos industriales que en su composición traen los óxidos mencionados anteriormente y otros componentes, como pueden ser los metales pesados que se mencionan en la Tabla I.3.

Esta “habilidad” del proceso cementero de acomodar este tipo de componentes, ha sido ampliamente aprovechada en muchos países como una Tecnología Limpia para el tratamiento de los residuos, a la vez que el uso de este tipo de materiales, en algunos casos ha generado grandes ahorros en cuanto a costos de materia prima [19]. Un ejemplo de esto lo constituye la planta cementera Kamloops de la compañía Lafarge’s, en Canadá, donde el beneficio se incrementa, ya que además de ahorrar en costos de materias primas, obtienen de \$40 a \$60 Cdn/ton al utilizar dentro de su proceso, algunos silicatos de aluminio y catalizadores de refinerías[19]. Incluso esta compañía, ha externado su deseo de sustituir hasta un 40% de sus materias primas tradicionales por estos materiales para el año 2000.

En la Tabla I.4, se presentan algunos de los materiales que pueden ser utilizados como materias primas alternas.

Tabla I.4.- Algunos residuos que pueden utilizarse como *materias primas alternas*.

INDUSTRIA	RESIDUO	Óxido que aporta
Fundición	Arenas de fundición Arenas de moldeo Pedacería de corazones Ceniza de horno Escoria	SiO ₂ SiO ₂ SiO ₂ Fe ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃
Automotriz	Arenas de corazones Arenas de moldeo Limadura de Fierro	SiO ₂ SiO ₂ Fe ₂ O ₃
Metalúrgica	Escoria Cascarilla de laminación Polvos de horno eléctrico de arco Finos de material	Fe ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃
Cerámica	Moldes de Yeso	CaO
Tratamiento de Aguas	Lodos de tratamiento	CaO
Fundición de Aluminio	Escorias	Al ₂ O ₃
Manufactura de Aluminio	Rebaba de Aluminio	Al ₂ O ₃
Refractarios	Polvos de desperdicio	Al ₂ O ₃
Anodizadores	Lodos de anodizado	Al ₂ O ₃
Refinación	Catalizadores agotados	Al ₂ O ₃

I.3.2.1. DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS INDUSTRIALES DONDE SE GENERAN LOS RESIDUOS UTILIZADOS

Para el desarrollo de este proyecto, se trabajó con dos residuos industriales, uno proveniente de la industria de refinación del petróleo y el otro proveniente de la industria de fundición de bronce.

A continuación se describen brevemente cada uno de los procesos donde se generan los residuos.

A) Descripción del proceso de refinación del petróleo.

En cada una de las etapas del proceso, se generan diferentes tipos de residuos, principalmente de materiales utilizados como catalizadores [20]. Una vez que estos catalizadores pierden su capacidad de regeneración , se convierten en residuos.

De manera general, el proceso de refinación del petróleo, se puede dividir en tres partes:

* **Separación:** Por destilación, para obtener el tipo de compuesto deseado

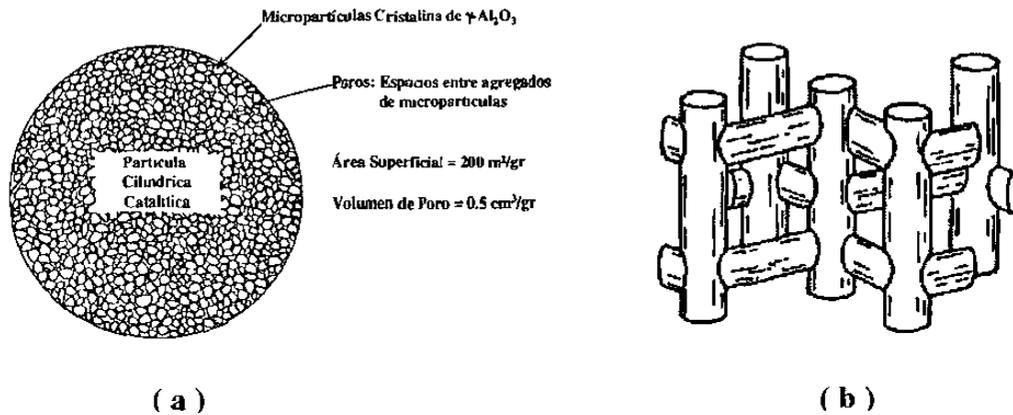


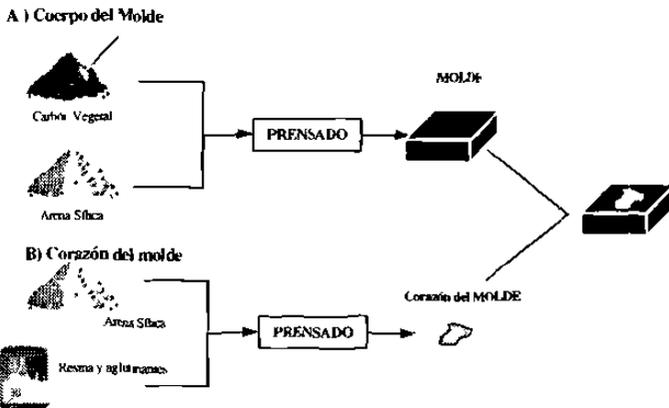
Figura 1.12.- Estructura de catalizadores, (a) catalizador poroso de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; (b) representación de la red de poros paralelos de la zeolita ZSM-5

B) Descripción del proceso de fundición de Bronce.

El proceso de fundición de bronce se puede dividir en dos etapas: 1) preparación de moldes y 2) proceso de fundición [22].

Durante la preparación de los moldes, se mezcla arena sílica de una granulometría específica con carbón vegetal o con cereal. Posteriormente, esta mezcla se prensa para formar el cuerpo del molde.

PREPARACIÓN DE MOLDES



Posteriormente, esta mezcla se prensa para formar el cuerpo del molde.

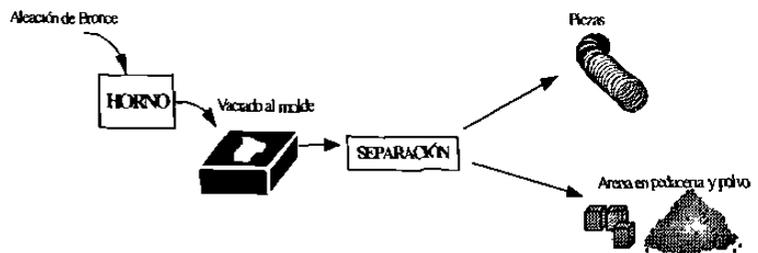
Para formar el corazón del molde, se mezcla arena sílica con resina y aglutinantes y se prensan.

Una vez prensado, el corazón se coloca dentro del molde y de esta manera da inicio el proceso de fundición de bronce.

Como primer paso, la aleación de bronce se funde en hornos de alta temperatura.

El bronce fundido, se vacía al molde. Una vez que el molde se enfría, se rompe y se pasa por una criba en vibración, con el fin de separar las piezas y pedacería de bronce.

FUNDICION DE BRONCE



Estas arenas una vez que son utilizadas, pierden su granulometría y se convierten en material residual. Estas arenas contienen en su composición, metales pesados como Cu, Ni, y Pb provenientes de la aleación de bronce.

I.3.2.2.- MECANISMOS DE INMOBILIZACIÓN DE METALES PESADOS EN CLÍNKER Y CEMENTO

La utilización de matrices de clínker y cemento para inmovilizar o estabilizar residuos industriales y municipales, es actualmente reconocida como una de las soluciones al problema de protección al ambiente [23-29].

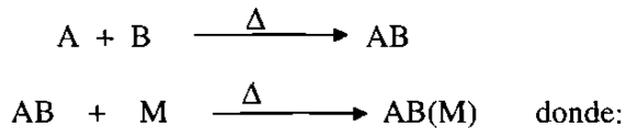
El mecanismo de inmovilización o fijación de residuos en la industria cementera, puede darse de dos maneras:

- A) Fijación de elementos en el clínker
- B) Fijación de elementos en la estructura de los productos de hidratación del cemento (tobermorita).

A continuación se describe cada uno de estos procesos.

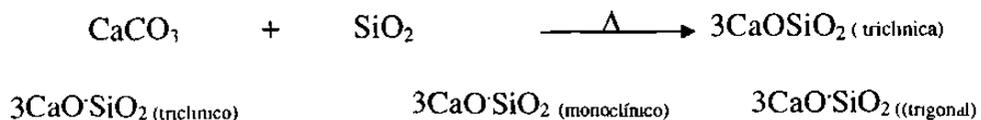
A) Inmovilización en clínker

El proceso de inmovilización en el clínker, sugiere que el metal pesado, quedará atrapado en la estructura cristalina de los compuestos anhidros. Este mecanismo se representa de la siguiente manera [30]:



- A=CaCO₃
- B = SiO₂
- AB= Matriz de clínker
- M = Metal
- AB(M) = Inmovilización en estructura de silicatos

Un ejemplo de esto lo constituye el silicato tricálcico (C₃S), que en estado puro, a partir de CaCO₃ y SiO₂ únicamente, presenta una estructura *triclínica*, pero conforme aumenta el contenido de impurezas, su estructura cambia de triclínica a *monoclínica* e incluso a *trigonal* [31-34].



En la Tabla I.5, se presenta las modificaciones que pueden sufrir los parámetros de celda del C₃S [35].

Tabla I.5. Modificación del parámetro de celda del C₃S

SIMETRÍA	Parámetros de la celda unitaria			
	a ₀	b ₀	c ₀	
T ₁	2.440	1.421	2.510	C3S puro
T ₂	2.453	1.427	2.530	C3S puro
T ₃	2.463	1.429	2.541	C3S puro
M ₁	1.233	0.714	2.542	Alita
M ₂	1.233	0.714	2.544	Alita
M ₃	1.237	0.712	2.544	Alita
R	1.283	0.715	2.556	

T= Triclinico; M= Monoclinico; R= Romboédrico (trigonal)

↓
Aumento de impurezas

Este mecanismo está directamente relacionado con la formación de *soluciones sólidas* de las fases principales del clínker.

MECANISMOS DE FORMACIÓN DE SOLUCIONES SÓLIDAS

SOLUCIONES SÓLIDAS
Fases cristalinas de composición variable
(NO estequiométricas)

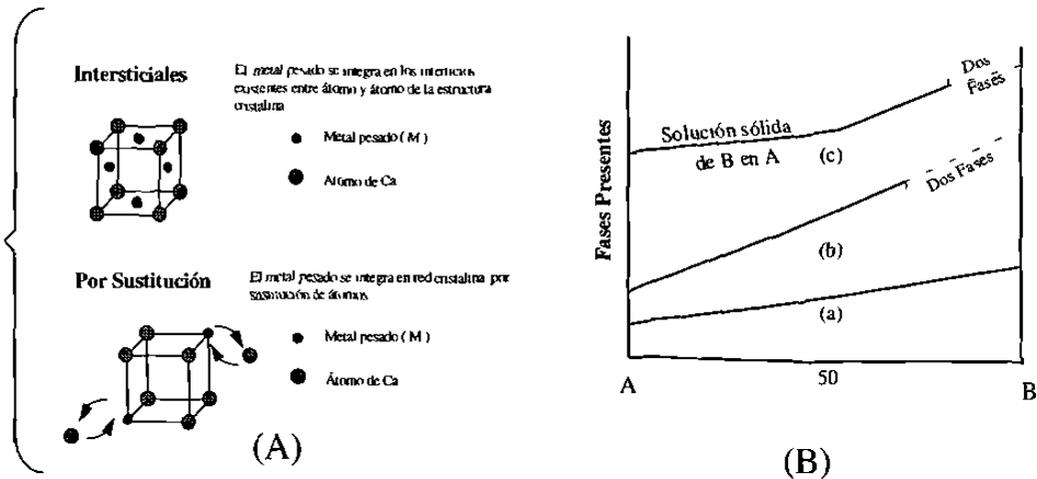
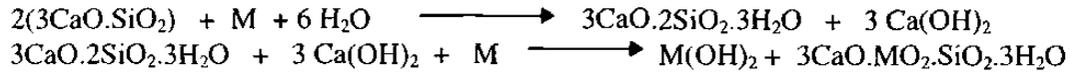


Figura I.13. (A) Mecanismos de formación de soluciones sólidas; (B) ejemplos de formación de soluciones sólidas, (a) continua, (b) con límite de B=70% y (c) con límite de B=80%.

En este mecanismo, el metal pesado, queda atrapado de manera similar que en un vidrio o material cerámico.

B) Inmovilización en cemento.

En este mecanismo, el metal pesado, queda atrapado en los productos de hidratación del cemento. Este mecanismo, se representa de la siguiente manera:



donde:

M= metal

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

El metal se integrará a la estructura de la tobermorita principalmente, ya que este compuesto, representa el 90% del cemento.

De cualquier modo, el mecanismo que parece ofrecer una mejor alternativa para fijar el metal pesado, es el de inmovilización en clínker, ya que, si por alguna razón el metal sale de la estructura de los silicatos, puede aún quedar atrapado con el segundo mecanismo, que es la formación de los compuestos hidratados del cemento.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

OBJETIVOS

- Diseñar una harina cruda químicamente similar a una harina cruda producida con materias primas tradicionales, utilizando para esto dos residuos sólidos industriales, como sustitutos de materias primas.
- Estudiar la posibilidad de integrar los metales pesados (V, Ni, Zn, Mo, Pb, Cu) provenientes de los residuos en la red cristalina del clínker de Cemento Portland.
- Estudiar el efecto de los metales pesados en las propiedades del Cemento Portland

CAPÍTULO III

EXPERIMENTAL

EXPERIMENTAL

III.1.- DISEÑO DEL SISTEMA PARA SIMULAR A NIVEL LABORATORIO EL HORNO CEMENTERO

Para el desarrollo experimental del presente trabajo, se escogió un horno tubular con un equipo para muestreo de gases con la finalidad de simular a nivel laboratorio, el horno cementero, que es un sistema con flujo de materiales y de gases. El equipo se presenta en la figura III.1.

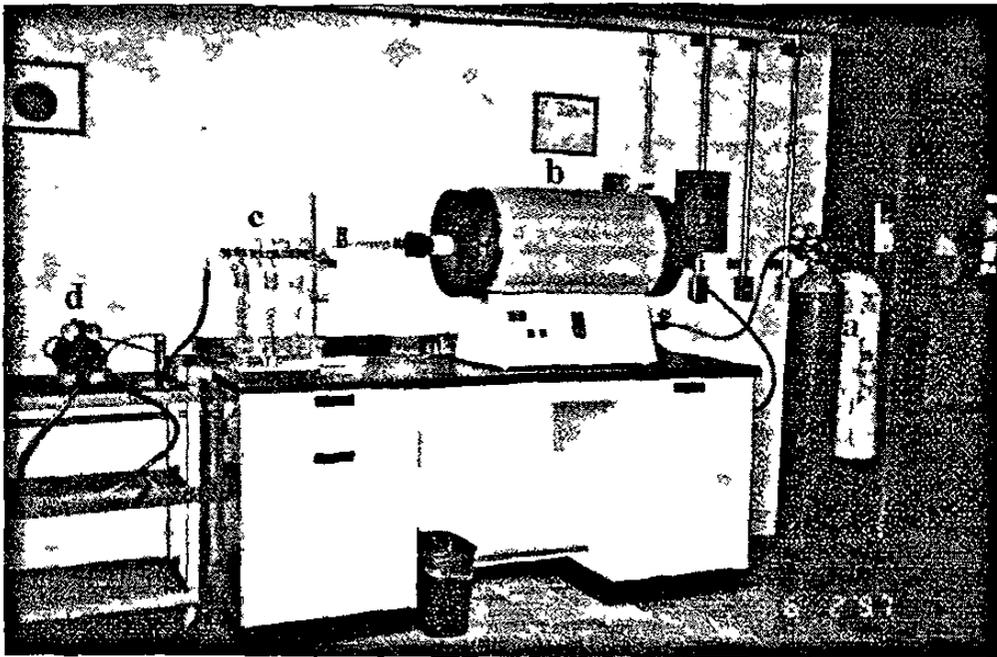


Figura III.1. Equipo de laboratorio utilizado para simular el horno cementero

Como se observa, el equipo consta de 4 partes principales que son:

- (a) Gases para control de atmosfera (Aire y Argón)
- (b) Horno tubular de alta temperatura marca Carbolite
- (c) Tren de muestreo de gases
- (d) Bomba de vacío para arrastre de volátiles.

Para comprobar el buen funcionamiento del equipo, se realizó la calibración del horno tubular, primeramente sin flujo de gas y posteriormente con flujo de gas, para determinar la influencia del gas sobre la temperatura. Se utilizó para esto un termopar tipo "R".

La calibración del horno se realizó desde 600°C hasta 1500°C, tomando en cuenta que la temperatura de sinterización para la harina cruda sería de 1450°C.

Por otra parte, debido a que al momento de realizar la sinterización de harina cruda se utilizó una canoa de platino de 12 cms de longitud para colocar la muestra, se hizo necesario determinar la longitud efectiva de calentamiento (la diferencia de temperatura) dentro del horno (Figura III.2).

Para esto se realizaron mediciones de temperatura iniciando desde el centro del horno (pulgada No. 24) hacia los extremos, con espacio de 1 pulgada entre cada medición.

Posteriormente se realizaron pruebas de hermeticidad, con la finalidad de asegurar que no existieran fugas de gas ni de material volátil en el sistema.

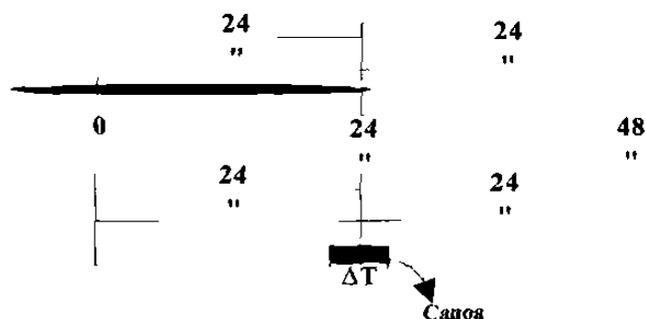


Figura III.2.- Determinación de la longitud efectiva de calentamiento

Una vez realizadas las pruebas de hermeticidad, se procedió a desarrollar la curva de sinterización de harina cruda (clinkerización) a utilizar en el horno tubular. Esto se realizó mediante la calcinación de pastillas de harina cruda que se sinterizaron a diferentes tiempos dentro del horno tubular y se determinaba en cada una de ellas la cal libre (CaO sin reaccionar) obtenida. El tiempo óptimo de clinkerizado se obtuvo cuando la cal libre del clinker sinterizado en el horno tubular igualó a la cal libre obtenida en un clinker sinterizado en un horno batch (donde el procedimiento de sinterización estaba ya establecido).

III.2.- METODOLOGÍA DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS Y RESIDUOS

La metodología de caracterización tanto para las materias primas como para el residuo, se dividió en dos etapas:

- 1.- Preparación de materias primas y residuos
- 2.- Caracterización de materias primas y residuos

En la figura III.3 , se presenta la metodología de caracterización de las materias primas y el residuo.

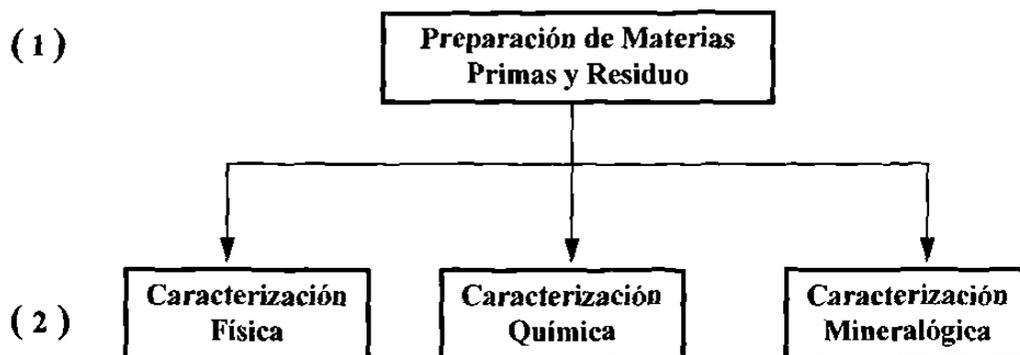


Figura III.3. Metodología de caracterización de materias primas y residuo

(1) Preparación de Materias Primas y residuo

La preparación de materias primas y residuo, incluye las operaciones de trituración, secado, cuarteado y pulverización . Ver detalles en el Anexo I.

(2) Caracterización de las materias primas y residuo

La caracterización se dividió en tres fases que fueron:

Caracterización Física: esta etapa consta de la determinación del % de humedad, la densidad, y la prueba de molturabilidad (ver procedimientos en el Anexo I).

Caracterización Química: para realizar el análisis químico de los materiales utilizados, se prepararon pastillas en polvo de la caliza y la pizarra (método 5), y pastillas de vidrio del mineral de fierro y de los residuos (método 6).

Análisis de metales por ICP: para realizar el análisis de metales se prepararon muestras mediante digestión en horno de microondas (método 7), obteniendo una solución que es analizada en el Espectrofotómetro de emisión (ICP) Thermo Jarrel Ash, AtomScan 25. En la figura III.4, se presenta el utilizado para el análisis de metales.

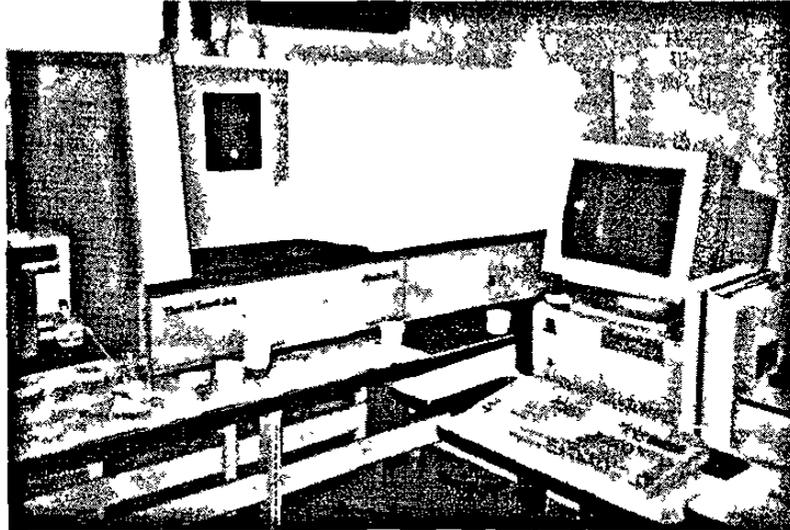


Figura III.4. Espectrofotómetro de Plasma Inducido (ICP)

(3) Caracterización Mineralógica

La caracterización mineralógica se realizó mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvos. Las muestras se colocaron en un portamuestras de acero y se analizaron en un Difractómetro Siemens D-5000.

En la figura III.5, se presenta el equipo de Difracción de Rayos-X utilizado.

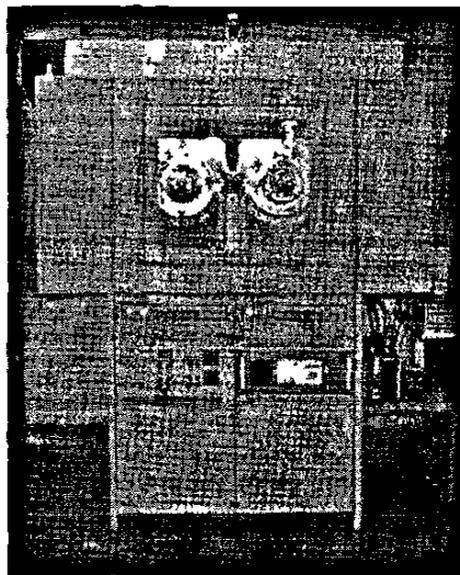


Figura III.5.- Difractómetro de Rayos-X

III.3.- DISEÑO Y SINTERIZACIÓN DE HARINA CRUDA

Una vez que se caracterizaron las materias primas y los residuos, se procedió a diseñar una harina cruda tal, que los productos de reacción que se obtuvieran, fuesen lo más similar posible a los productos de la sinterización de una harina cruda producida con materias primas tradicionales (caliza, pizarra y mineral de hierro).

Para llevar a cabo esto, se tomó una harina cruda real como referencia y se determinaron sus módulos de silicio, alúmina y el factor de saturación de cal (parámetros de operación). Después se sustituyeron las materias primas tradicionales por los residuos industriales y se buscó la mezcla que igualara los módulos de la harina cruda de referencia.

Cabe señalar que la composición final de la harina cruda, es la *única* posible, si lo que se desea es utilizar los residuos como sustitutos de materia prima (pizarra en este caso). Además debemos enfatizar en que esta composición representa la *máxima cantidad* de residuos que esta mezcla puede asimilar, ya que al añadir mayor o menor cantidad de residuos, los módulos cambiarán y la mezcla será químicamente diferente.

Una vez que se obtuvo el diseño de la mezcla (harina cruda con residuo), se procedió a sinterizar en el horno tubular. El procedimiento de esto se presenta en la Figura III.6.

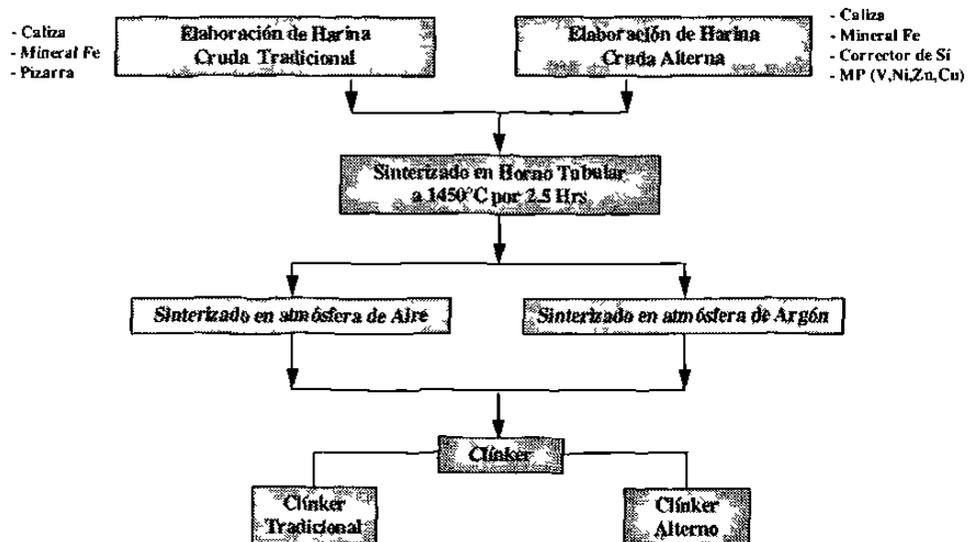


Figura III.6.- Procedimiento experimental para la sinterización de las harinas crudas

Por otro lado, con el fin de observar el efecto del enfriamiento en la mineralogía del clínker, se aplicaron dos tipos de enfriamiento, como se muestra en la Figura III.7.

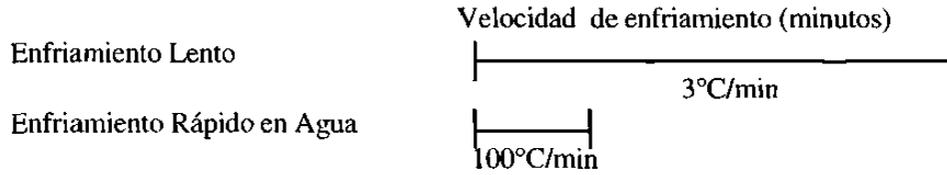


Figura III.7. Tipos de enfriamiento aplicados a los clinker tradicional y alterno producidos

III.4.- METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DEL CLÍNKER PRODUCIDO CON Y SIN RESIDUOS

La metodología utilizada para la evaluación del clínker producido con y sin residuo, se presenta de manera esquemática en el Figura III.8.

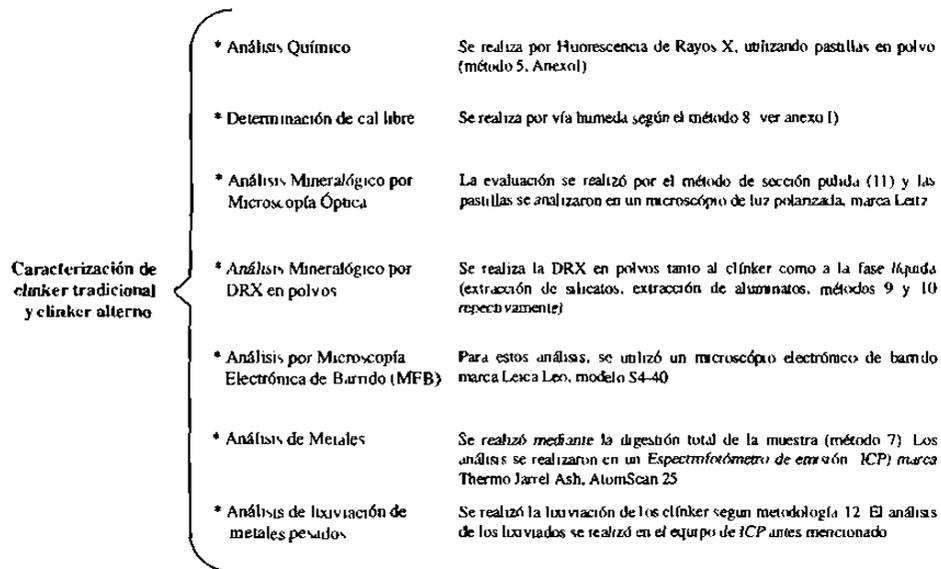


Figura III.8. Metodología de caracterización de clínker con y sin residuos.

III.5.- METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DEL CEMENTO PRODUCIDO CON Y SIN RESIDUOS

Una vez que se obtuvo el clinker a nivel laboratorio, se procedió a preparar una cantidad mayor (10 Kgs aprox) en un horno semi-industrial, con el objetivo de observar como se ven afectadas las propiedades físicas del cemento con la incorporación de los residuos.

Las propiedades físicas que se evaluaron fueron:

- a) las resistencias a la compresión a 24 hrs, 3,7 y 28 días
- b) los tiempos de fraguado inicial y final

Para llegar a esto, el procedimiento que se siguió fué el siguiente:

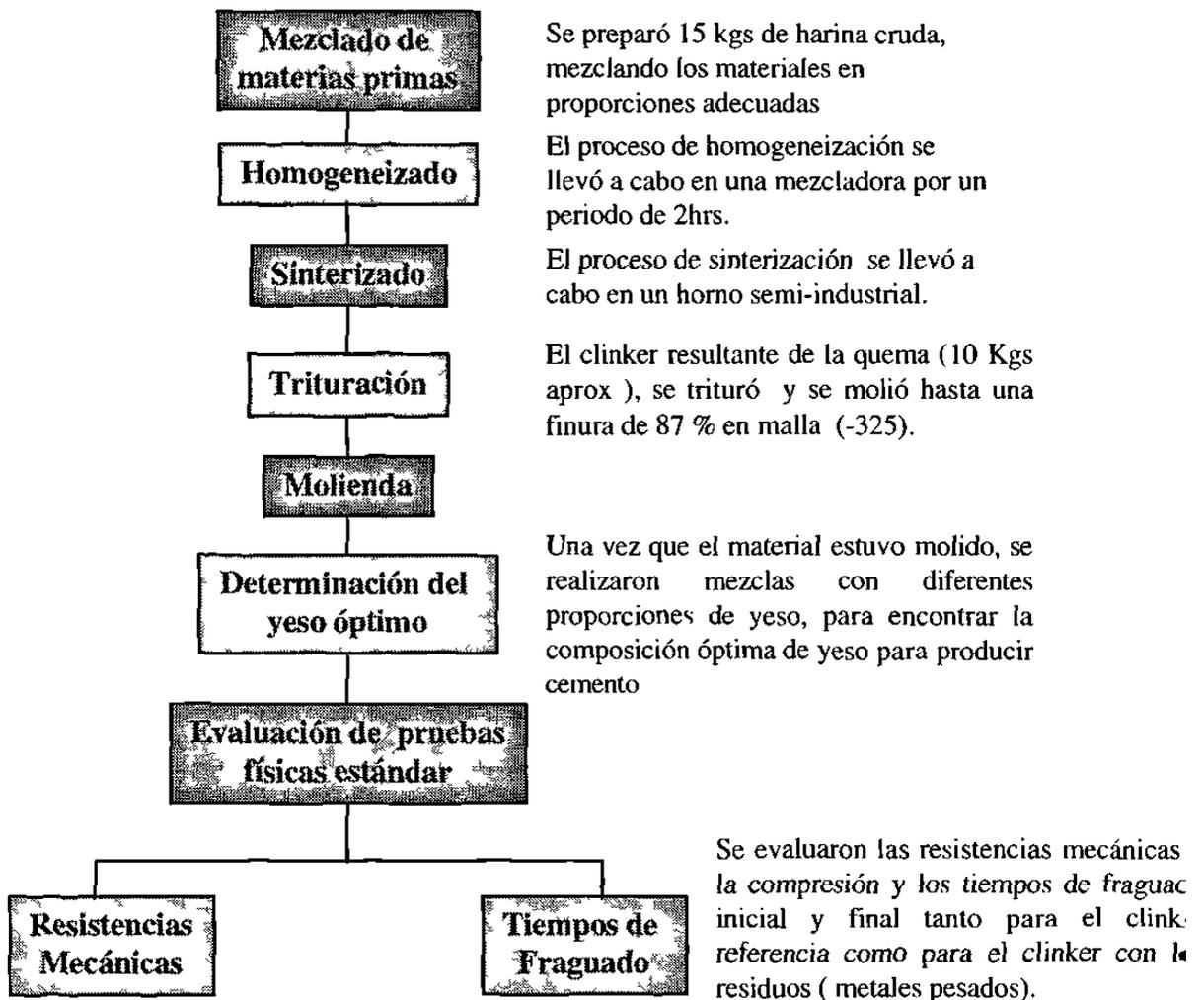


Figura III.9.- Procedimiento para la preparación de cemento

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

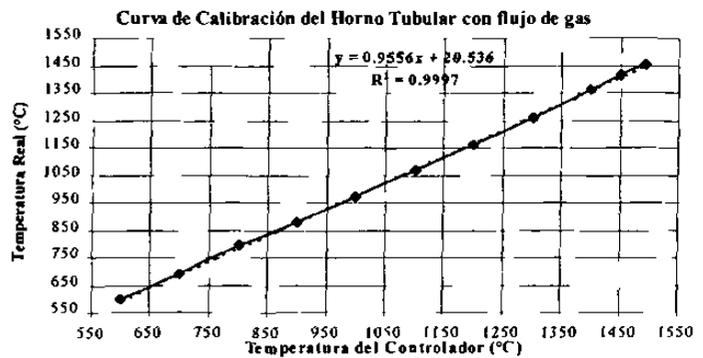
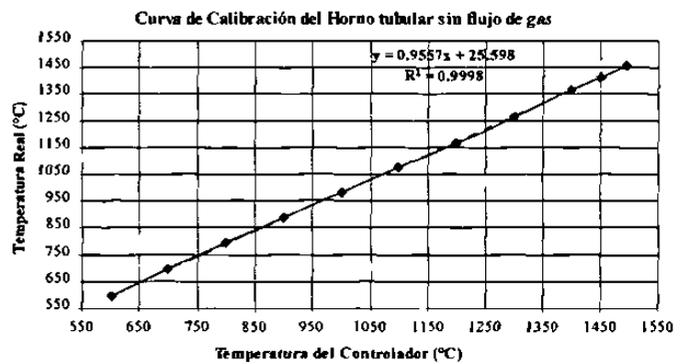
RESULTADOS

IV.1- RESULTADOS DE LA CALIBRACIÓN DEL HORNO TUBULAR CON EQUIPO DE MUESTREO DE GASES

En la figura IV.1, se presentan los resultados obtenidos de la calibración del horno tubular con y sin flujo de gas, así como las gráficas de calibración obtenidas para cada medición.

T _{cont} (°C)	T _{real} (°C) con gas	T _{real} (°C) sin gas
600	597.36	597.36
700	693.50	689.17
800	794.33	792.00
900	891.00	877.62
1000	981.00	970.46
1100	1075.62	1068.14
1200	1163.31	1163.31
1300	1264.57	1257.43
1400	1365.29	1358.14
1450	1416.00	1414.86
1495	1455.61	1451.77

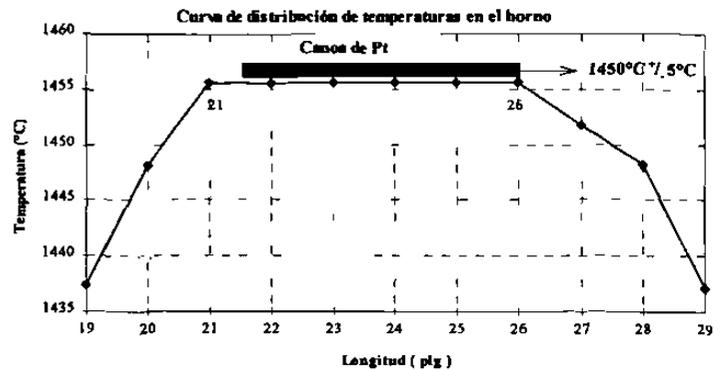
Figura IV.1.- Tabla de temperaturas y curvas de calibración para horno tubular con y sin flujo de gases



Los resultados de las mediciones de temperatura en el interior del horno y la diferencia de temperaturas con respecto al centro del horno, se presentan en la tabla IV.1

Tabla IV.1.- Diferencial de temperatura con respecto al centro del horno tubular

<i>Longitud (pulg)</i>	<i>Temperatura a 1495°C en el controlador</i>	<i>ΔTemp 1495°C en el controlador</i>
19	1437.43	18.19
20	1448.14	7.47
21	1455.62	0.00
22	1455.62	0.00
23	1455.62	0.00
24	1455.62	0.00
25	1455.62	0.00
26	1455.62	0.00
27	1451.77	3.85
28	1448.14	7.48
29	1437.14	18.48



* Mediciones sin flujo de gas. Con flujo de gas la temperatura de 1455.62°C, se reduce a 1451°C.

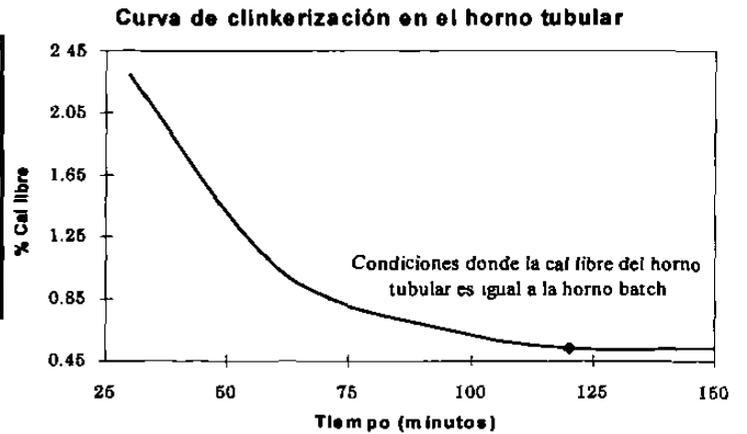
Con estos datos se comprueba que dentro del horno, existen 5 pulgadas (12.70 cms) donde la temperatura es constante. Esto asegura que todos los experimentos se llevaron a cabo con un precisión de $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Una vez establecida la curva de calibración de la temperatura, se diseñó la metodología de quemado a utilizar para clinkerizar las harinas crudas. Esto se realizó comparando la cal libre de los clinkers quemados en un horno batch (donde la metodología estaba ya establecida), con la cal libre de los clinkers quemados en el horno tubular. Cuando los valores de cal libre se igualaron, se consideró que la curva de clinkerizado en el horno tubular era similar a la del horno batch.

En la tabla IV.2 se presentan los valores obtenidos de cal libre en función del tiempo para el clinker sinterizado en el horno tubular contra la cal libre obtenida en el clinker sinterizado en el horno batch.

Tabla IV.2.- Valores obtenidos de Cal libre para el clinker sinterizado en el horno tubular

Tiempo (mins.)	(%) Cal Libre Horno tubular	(%) Cal Libre Referencia Horno Batch
30	2.3	-----
60	1.047	-----
90	0.685	-----
120	0.532	0.533
150	0.532	-----



Con la serie de resultados anteriores, se estandarizaron la condiciones de operación del horno tubular. Estas condiciones se presentan en la siguiente tabla:

Tabla IV.3.- Flujos de gas y rampas de calentamiento utilizados durante la operación del horno tubular

Flujos de gas y rampas de calentamiento	
Flujo de entrada del gas	0.5 Lts/min
Flujo de salida del gas	0.2 Lts/min
Temperatura Inicial	100°C
Isoterma a 950°C	55 minutos
Isoterma a 1450°C	120 minutos

IV.2 ANÁLISIS QUÍMICO, FÍSICO Y MINERALÓGICO DE LAS MATERIAS PRIMAS

Los resultados de la caracterización de las materias primas, se presentan en la siguiente tabla:

Tabla IV.4.- Análisis químico, físico y mineralógico de las materias primas

Análisis Químico	Caliza	Arcilla	Min. Fe
SiO ₂	3.17	20.44	8.43
Al ₂ O ₃	0.78	5.49	2.28
Fe ₂ O ₃	0.29	2.40	53.97
CaO	51.87	36.61	19.70
MgO	1.34	0.80	4.70
SO ₃	0.085	1.790	4.98
Na ₂ O	0.010	0.220	0.83
K ₂ O	0.140	0.973	0.10
TiO ₂	N.D.	0.173	0.18
P ₂ O ₅	N.D.	0.110	0.20
MnO ₃	N.D.	0.020	4.06
Pxlg.	41.88	30.30	0.01
TOTAL	99.56	99.33	99.44
Cl ⁻ (ppm)	3.60	3.60	38.33
Análisis Físico	Caliza	Arcilla	Min. Fe
% Humedad @ 105°C	2.94	2.34	0.96
Densidad (g/ml)	2.56	2.71	3.79
Peso Vol. (g/ml)	1.69	1.78	2.56
% Fin ₍₁₎ Malla -200	67.50	66.80	52.10
% Fin _(F) Malla -200	80.90	80.00	86.30
% Fin ₍₀₎ Malla -325	11.33	9.93	6.40
Wi (KWh/ton)	12.47	15.23	26.43
Análisis Mineralógico	Caliza	Arcilla	Min. Fe
Componentes Principales	CaCO ₃ (Calcita)	CaCO ₃ (Calcita) SiO ₂ (Quarzo)	FeO (Wustita) Fe ₃ O ₄ (Magnetita)
Componentes Secundarios	SiO ₂ (Quarzo)	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (Anorthita)	Fe (Fierro)

Debemos recordar que estos materiales son naturales y esto implica que en su composición contengan elementos menores como pueden ser metales pesados. En la tabla IV.5, se presentan los principales metales pesados presentes en las materias primas, determinados por ICP.

Tabla IV.5. Elementos menores presentes en las materias primas tradicionales en ppm

Elementos	Caliza	Arcilla	Min. Fe
Arsénico	< 0.330	5.62	63.12
Bario	23.25	179.90	389.85
Cromo	7.64	21.15	1429.55
Cobre	< 0.50	21.19	3527.85
Molibdeno	< 1.00	< 1.00	66.65
Niquel	< 1.60	29.85	374.75
Plomo	< 5.50	< 5.50	8531.00
Estroncio	345.90	904.00	158.95
Vanadio	< 1.50	38.30	401.85
Zinc	13.35	76.85	10216.50
Suma (%P)	0.04	0.13	2.52

Con los análisis químicos por FRX y de metales por ICP, se tiene el análisis completo para cada una de las materias primas, como se muestra en la tabla IV.6.

Tabla IV.6. Análisis químicos completos de las materias primas tradicionales

Análisis	Caliza	Arcilla	MFe
FRX (%)	99.57	99.32	97.87
ICP (%)	0.04	0.13	2.52
Suma (%)	99.61	99.45	100.39

IV.3 ANÁLISIS QUÍMICO Y MINERALÓGICO DE LOS RESIDUOS

Los resultados del análisis químicos de los residuos utilizados, se presentan en la tabla IV.7.

Tabla IV.7.- Análisis químicos de los residuos

Análisis Químico	Arena de Fundición	Catalizador Agotado
SiO ₂	83.62	0.48
Al ₂ O ₃	3.31	39.62
Fe ₂ O ₃	6.20	0.08
CaO	1.25	0.00
MgO	0.59	0.07
SO ₃	0.200	6.55
Na ₂ O	0.840	0.750
K ₂ O	0.630	0.360
TiO ₂	0.170	0.010
P ₂ O ₅	0.040	0.130
MnO ₃	0.050	0.000
Pxlg.	1.00	40.79
TOTAL	97.90	88.84
Cl (ppm)	18.25	4.70

Estos análisis se obtuvieron por FRX y están en base seca.

Para completar la caracterización química, se analizó el residuo por ICP, para determinar el contenido de metales. Los resultados se muestran en la tabla IV.8.

Tabla IV.8.- Metales pesados presentes en el catalizador agotado

Análisis del Catalizador (ICP)		
Cu	ppm	23.7
Mn	ppm	5.8
Mo	ppm	13203.8
Ni	ppm	25070.9
Pb	ppm	122.3
V	ppm	77557.3
Zn	ppm	103.9
P	ppm	647.4
As	ppm	43.77
TOTAL		116778.9

Considerando el análisis químico presentado en la tabla IV.7, y el análisis de metales por ICP mostrado en la tabla IV.8, se tiene la suma de los compuestos y elementos contenidos en el residuo dando como resultado lo siguiente:

Análisis Químico por FRX = 88.84 %

Análisis de Metales por ICP = 11.68 %

Suma Total = 100.52 %

El análisis mineralógico por difracción de rayos-X en polvos para los residuos, arrojó la siguiente información:

Residuo	Componentes Principales	Componentes Secundarios
Arena Fund.	SiO ₂ (cuazo)	
Catalizador	Al ₂ O ₃ , Corundum V ₂ O ₅ , Sherbinaita MoS ₂ , Molybdenita	MoO ₃ , Molybdita

La caracterización física de los residuos, consistió en evaluar la densidad de los materiales, el porcentaje de humedad, el peso volumétrico, etc... Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla IV.9.- Caracterización física de los residuos

Caracterización Física	Arena de fundición	Catalizador Agotado
% Humedad @ 105°C	0.85	11.896 ❖
Densidad (g/ml)	2.67	3.808
Peso Vol. (g/ml)	1.77	1.276
% Fin ₍₁₎ Malla -200	13.50	-----
% Fin _(F) Malla -200	77.7	N.A
Wi (KWh/ton)	-----	16.99

❖En este material representa el porcentaje de volátiles @105 °C

IV.4 CARACTERIZACIÓN DE HARINA CRUDA DISEÑADA

Con los resultados anteriores, se diseñó una *harina cruda alterna* (formada por caliza, arena de fundición, catalizador agotado y mineral de hierro) de tal forma que los módulos (FSC, MS y MA), fueran lo más cercanos posibles a los obtenidos con una *harina cruda tradicional* (caliza, arcilla y mineral de hierro).

En la tabla IV.10, se presentan los valores de los módulos obtenidos tanto para la *harina cruda tradicional*, como para la *harina cruda alterna*, así como también los valores objetivos que se pretendían alcanzar:

Tabla IV.10.- Comparación de los Módulos de la Harina Cruda tradicional y de la Harina Cruda Alterna

Materiales	H.C. Tradicional	H.C. Alterna
	Dosificación (% P/P)	
Caliza	38.85	78.05
Pizarra	60.67	-----
Min. Fierro	0.47	1.4
Arena de Fund.	-----	14.05
Catalizador	-----	6.5
Parámetros de Control		
FSC	95	94
MS	2.60	2.42
MA	2.25	2.15
Valores Objetivo		
FSC	97	
MS	2.50	
MA	2.00	

Al realizar la sustitución de la arcilla (material que aporta Al_2O_3 y SiO_2), por la arena de fundición (aporta SiO_2) y el catalizador agotado (aporta Al_2O_3), se integran los metales pesados provenientes de los residuos a la composición de la harina cruda. En la figura IV.2, se presenta una gráfica comparativa donde se muestra el contenido de metales pesados en la arcilla y en los residuos.

En la gráfica anterior, se observa que los residuos tienen un contenido mayor que la materia prima tradicional de metales pesados. Sin embargo, como resultado del diseño de harina cruda, se llegó a un proporcionamiento de materiales, donde el contenido de metales pesados en la *harina cruda alterna* es superior al contenido de metales en la *harina cruda tradicional*, con excepción de algunos elementos, como en el caso del bario.

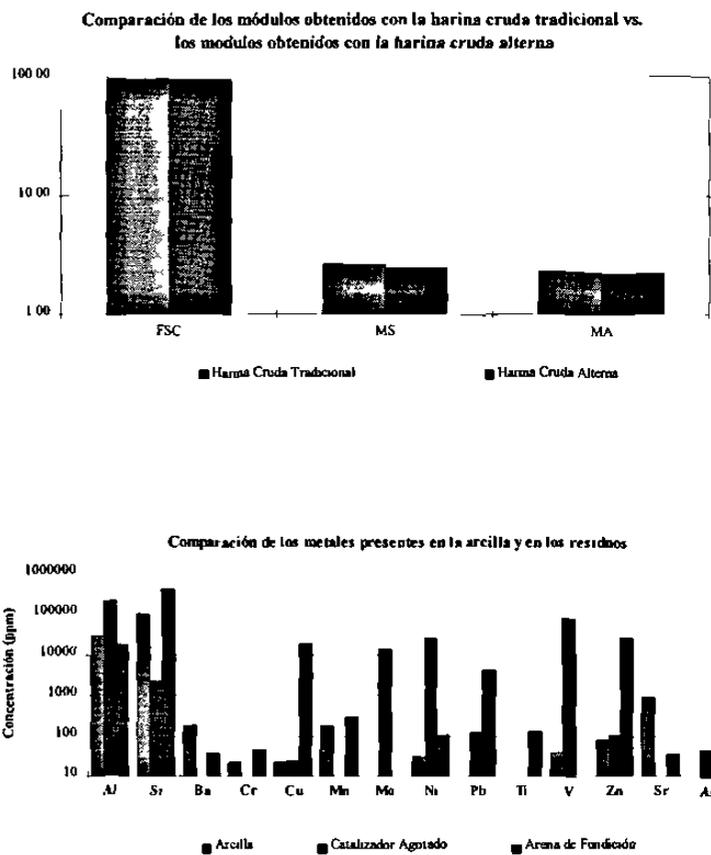


Figura IV.2.- Gráfica comparativa del contenido de metales en los residuos y en la arcilla tradicional

En la figura IV.3, se presenta una tabla y una gráfica donde se muestra una comparación de los metales presentes en la harina cruda tradicional y en la harina cruda alterna.

Elemento	Harina Cruda Tradicional	Harina Cruda Alterna
Ba	107.20	27.60
Sr	678.50	278.80
Cu	6.00	2382.50
Mn	266.90	465.40
Mo	1.00	2958.10
Ni	19.40	1806.40
Pb	44.30	638.90
Ti	24.70	74.10
V	33.30	7286.60
Zn	109.80	2814.30
Cr	21.50	34.40
As	5.15	6.66

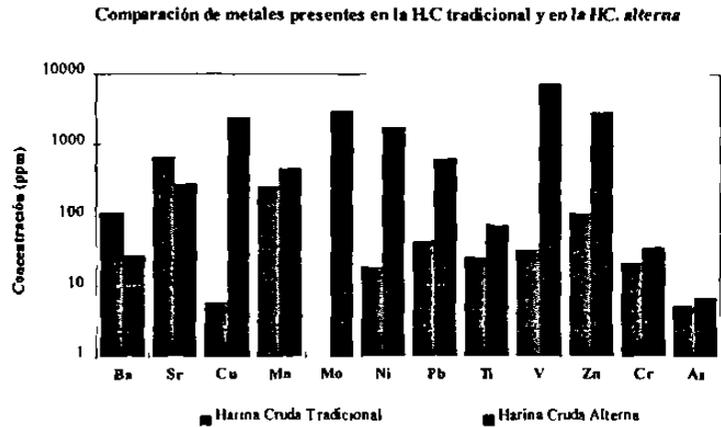


Figura IV.3.- Metales pesados presentes en la harina cruda tradicional y en la harina cruda alterna

IV.5. ESTUDIO DEL CLÍNKER PRODUCIDO CON HARINA CRUDA TRADICIONAL Y CON HARINA CRUDA ALTERNA

La evaluación de el clínker se realizó mediante las técnicas de FRX, DRX, SEM, ICP.

IV.5.1. ANÁLISIS QUÍMICO POR FRX

Los resultados de los análisis químicos de los clínkeres producidos con harina cruda tradicional y con harina cruda alterna, se presentan en la figura IV.4

Atmósfera de Argón			Atmósfera de Aire		
Análisis	Clínker tradicional	Clínker Alterno	Análisis	Clínker tradicional	Clínker Alterno
SiO ₂	21.64	20.88	SiO ₂	21.59	20.86
Al ₂ O ₃	5.79	5.89	Al ₂ O ₃	5.75	5.90
Fe ₂ O ₃	2.73	2.79	Fe ₂ O ₃	2.73	2.70
CaO	66.10	63.20	CaO	66.12	63.35
MgO	1.69	1.81	MgO	1.71	1.81
SO ₃	0.83	1.55	SO ₃	0.89	1.52
Na ₂ O	0.36	0.18	Na ₂ O	0.35	0.17
K ₂ O	0.50	0.18	K ₂ O	0.50	0.18
TiO ₂	0.16	0.07	TiO ₂	0.16	0.07
P ₂ O ₅	0.09	0.03	P ₂ O ₅	0.10	0.04
Mn ₂ O ₃	0.07	0.12	Mn ₂ O ₃	0.08	0.12
SUMA	100.03	96.67	SUMA	99.95	96.71
Cal libre	0.51	0.31	Cal libre	0.40	0.34
Módulos Obtenidos			Módulos Obtenidos		
MS	2.54	2.41	MS	2.55	2.43
MA	2.12	2.11	MA	2.11	2.19
FSC	95.53	94.00	FSC	95.84	94.38

Figura IV.4.- Análisis químicos por FRX de los clínkeres sinterizados en atmósfera de aire y en atmósfera de argón

IV.5.2. ANÁLISIS MINERALÓGICO POR DRX
Clinkeres Sinterizados en atmósfera de Aire

Los resultados del análisis mineralógico por difracción de rayos-x en polvos, se presentan en las figuras

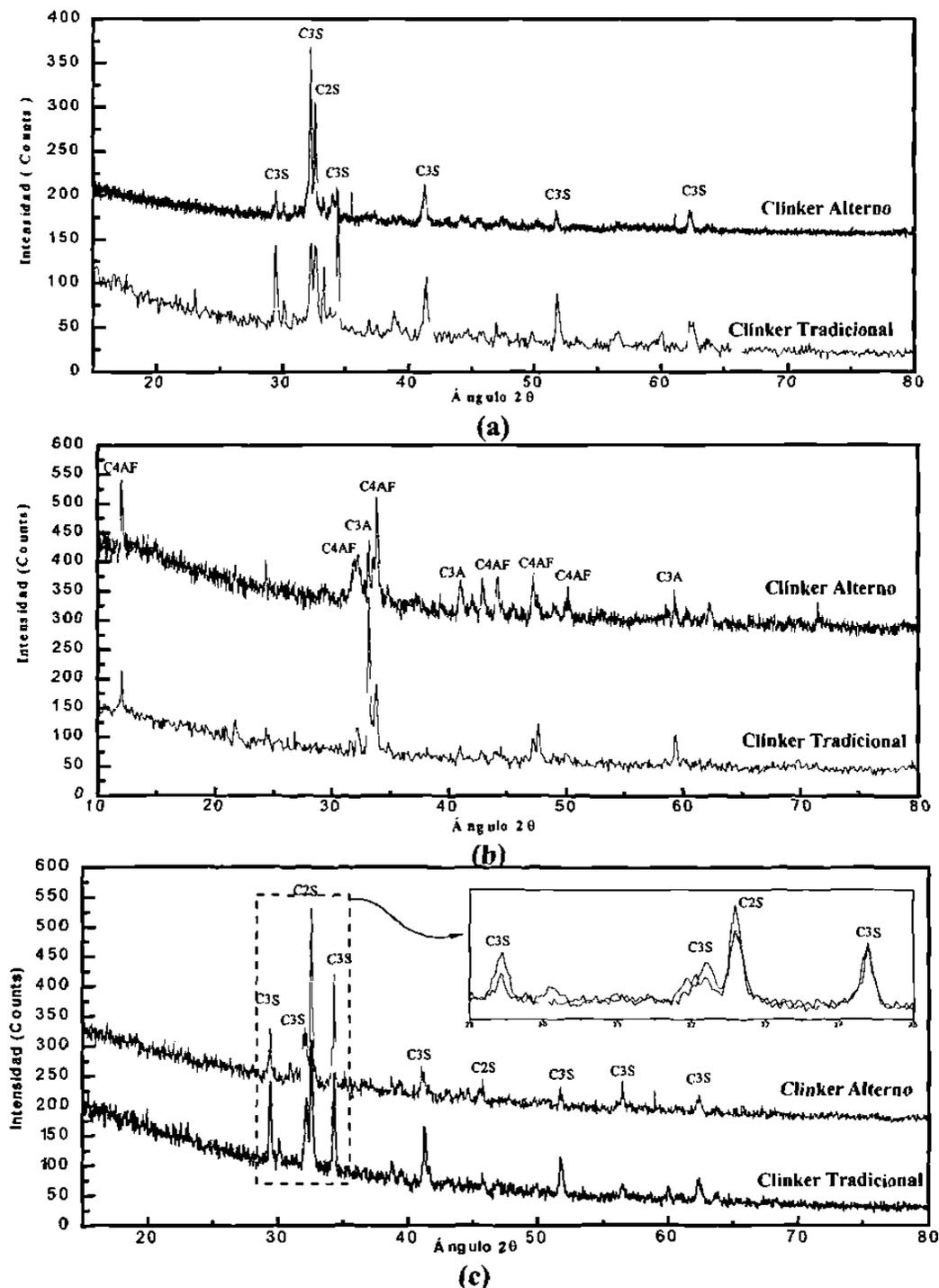


Figura IV.5.- Difracciones de rayos-x comparativas, obtenidas de los análisis del (a) clinker tradicional y alterno, (b) fases líquidas de los clinkeres tradicional y alterno y (c) fases de silicatos de los clinkeres tradicional y alterno

Clinkeres Sinterizados en atmósfera de Argón

Los resultados del análisis mineralógico por difracción de rayos-x en polvos, se presentan en las figuras

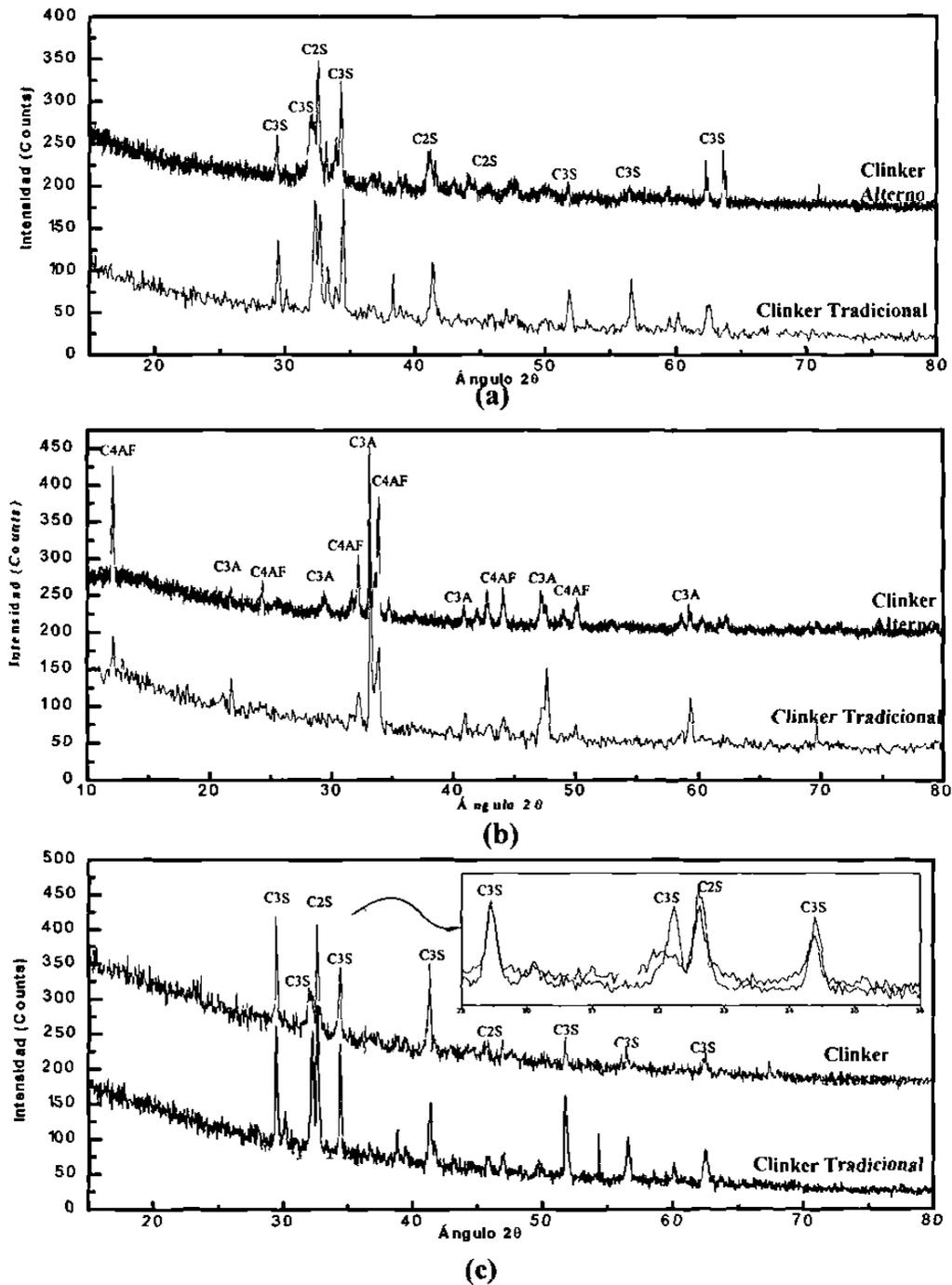


Figura IV.6.- Difracciones de rayos-x comparativas, obtenidas de los análisis del (a) clinker tradicional y alternativo, (b) fases líquidas de los clinkeres tradicional y alternativo y (c) fases de silicatos de los clinkeres tradicional y alternativo

IV.5.3. ANÁLISIS MINERALÓGICO POR MICROSCOPIA ÓPTICA

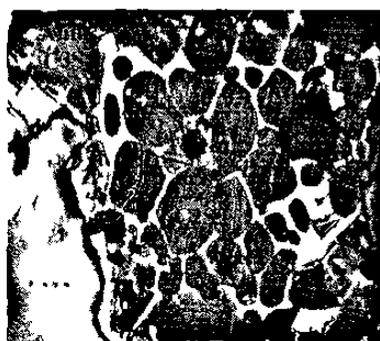
Clínker sinterizado en atmósfera de aire.

La evaluación por microscopía óptica reveló grandes diferencias entre el clínker preparado con harina cruda tradicional y el clínker preparado con harina cruda alterna. Esto se vió reflejado en dos parámetros importantes: a) el tamaño de los cristales, que en el caso del clínker con metales pesados aumenta y b) el porcentaje de fases presentes en el clínker, en el caso del clínker con metales pesados, aumenta la proporción de belita (C_2S).

En la figura IV.7, se presentan las diferencias existente en los clínkers con y sin metales pesados, sinterizados en atmósfera de Aire.

C
l
í
n
k
e
r

T
r
a
d
i
c
i
o
n
a
l



a) Clínker preparado con HC tradicional; enfriamiento rápido (20x)



b) Clínker preparado con HC tradicional; enfriamiento lento (50x)

C
l
í
n
k
e
r

A
l
t
e
r
n
o



c) Clínker preparado con HC Alterna; enfriamiento rápido (20x)



d) Clínker preparado con HC Alterna; enfriamiento lento (20x)

Clinker Tradicional

	Enfriamiento rápido	Enfriamiento lento
Porcentaje de fases presentes		
C ₃ S	54	66
C ₂ S	25	19
F.L.	21	15
Tamaño del cristal (μ)		
C ₃ S	61	37.7
C ₂ S	52	36.9

Clinker Alterno

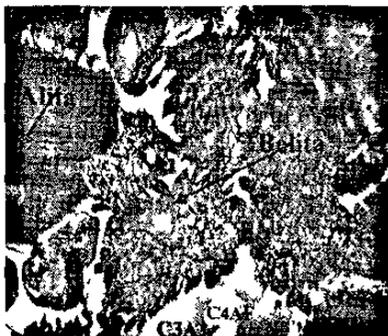
	Enfriamiento rápido	Enfriamiento lento
Porcentaje de fases presentes		
C ₃ S	28	30
C ₂ S	52	54
F.L.	20	16
Tamaño del cristal (μ)		
C ₃ S	209	166.3
C ₂ S	80	70.2

Figura IV.7.- Diferencias existentes entre el clínker referencia y el clínker sinterizado con metales pesados. Clinkerización en atmósfera de aire.

Clinker sinterizado en atmósfera de argón.

En el caso de los clínkers sinterizados en atmósfera de argón, se mantiene la tendencia de aumento de tamaño de los cristales y el porcentaje de belita para los clínkers preparados con harina cruda alterna, tal y como se muestra en la Figura IV.8.

C
l
i
n
k
e
r
r
e
f
e
r
e
n
c
i
a



a) Clinker preparado con HC tradicional; enfriamiento lento (50x)

C
l
i
n
k
e
r
o



b) Clinker preparado con HC Alterna; enfriamiento lento (20x)

	Clinker Tradicional	Clinker Alterno
Porcentaje de fases presentes		
C ₃ S	70	34
C ₂ S	18	48
F.L.	11	18
Tamaño del cristal (μ)		
C ₃ S	45.2	215.6
C ₂ S	37.4	67.7

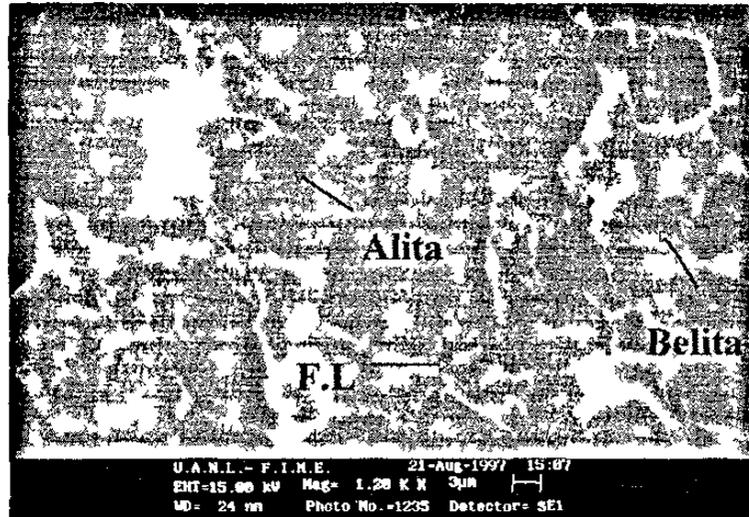
Figura IV.8.- Diferencias existentes entre el clinker referencia y el clinker sinterizado con metales pesados. Clinkerización en atmósfera de argón.

Con estos resultados, comprobamos que los metales pesados tienen una fuerte influencia sobre la *mineralogía* del clíker. Sin embargo, mediante microscopía óptica, no es posible determinar a que fase se están integrando los metales pesados. Para poder determinar esto, fué necesario recurrir a la técnica de microscopía electrónica de barrido.

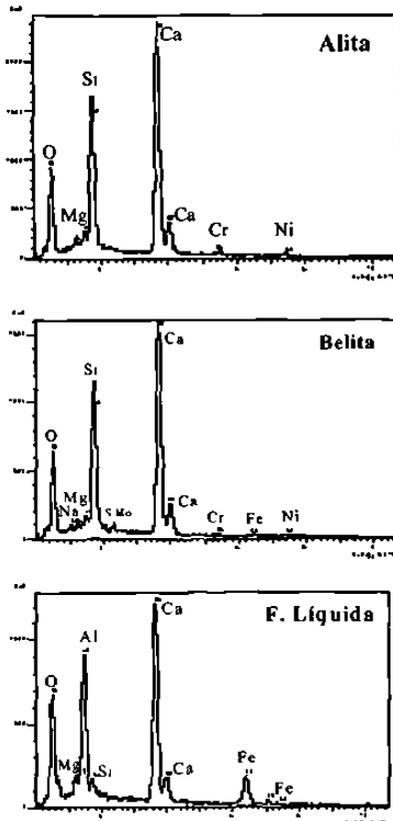
IV.5.4. ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

IV.5.4.1. Clinker Tradicional Sinterizado en atmósfera de aire

En la figura IV.9, se presentan los resultados obtenidos del análisis por microscopía electrónica de barrido para el clinker preparado con harina cruda tradicional sinterizado en atmósfera de aire.



Clinker tradicional atmósfera de aire



Se obtuvieron espectros de las diferentes fases del clinker tradicional sinterizado en atmósfera de aire. Se observó que metales como el níquel, se fija en las tres fases, el cromo aparece en la belita y el hierro en la fase líquida y belita. En la tabla IV.11, se muestran los elementos presentes en cada una de las fases del clinker tradicional.

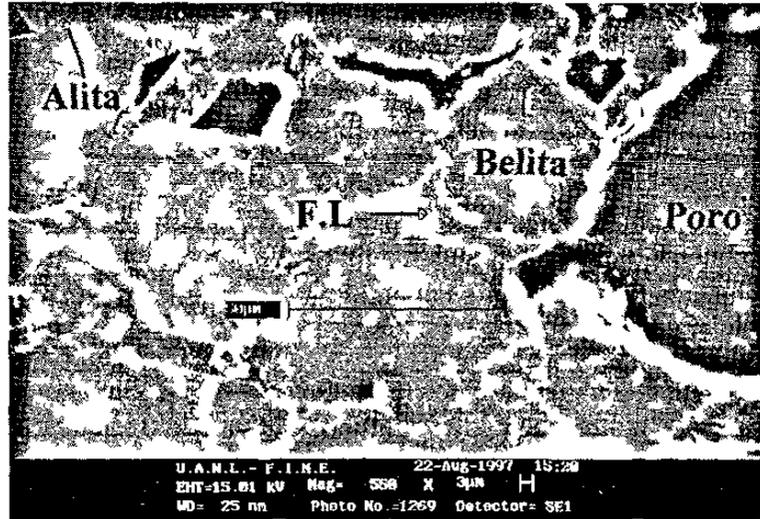
Tabla IV.11.- Elementos presentes en las fases del clinker tradicional, sinterizado en atmósfera de aire

Fases	Elementos Presentes
C_3S (Alita)	Ca, Si, O, Al, Mg, Ni, Cr
C_2S (Belita)	Ca, Si, O, Cr, Fe, Ni
Fase Líquida	Ca, Al, O, Fe, Ni

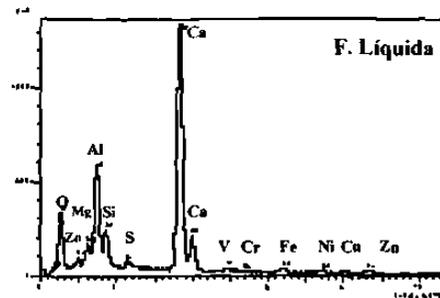
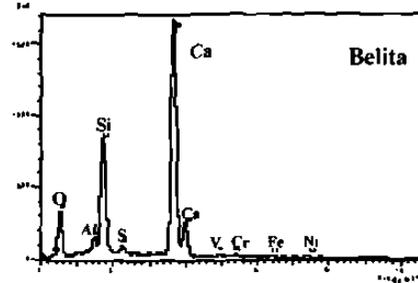
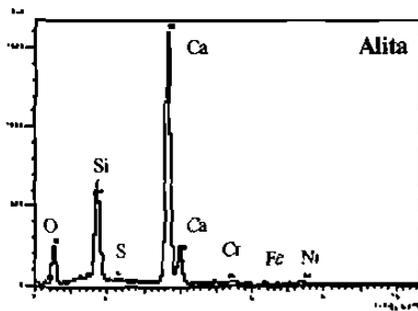
Figura IV.9.- Imagen y espectros obtenidos por microscopía electrónica de barrido para el clinker tradicional, sinterizado en atmósfera de aire

IV.5.4.2. Clinker Alterno Sinterizado en atmósfera de aire

En la figura IV.10, se presenta la imagen obtenida del análisis por microscopía electrónica de barrido del clinker preparado con harina cruda alterna.



Clinker Alterno atmósfera de aire



Se obtuvieron espectros de cada una de las fases del clinker alternativo sinterizado en atmósfera de aire. En esta figura, se observa como se integran los metales V, Cr y Ni a las fases de silicato, mientras que en la fase líquida se integran el Mg, Cu, Zn y algo de Ni. En la tabla IV.12 se muestran los elementos presentes en cada una de las fases del clinker alternativo.

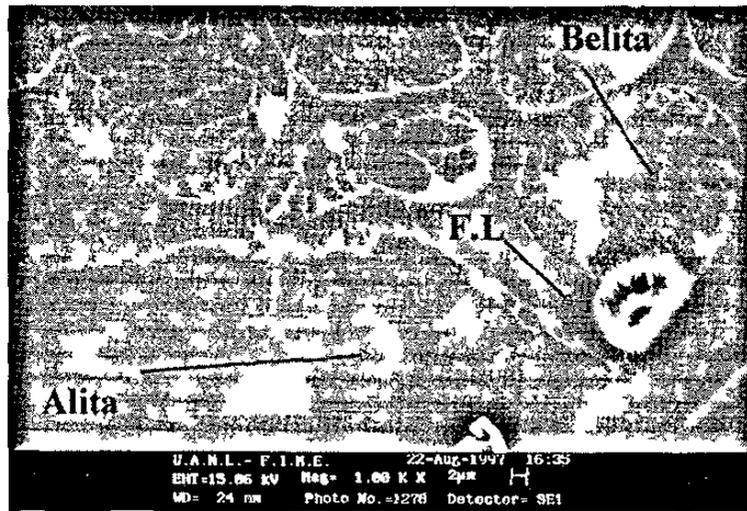
Tabla IV.12.- Elementos presentes en las fases del clinker alternativo, sinterizado en atmósfera de aire

Fases	Elementos Presentes
C_3S (Alita)	Ca, Si, O, S, Mg, Ni, Cr
C_2S (Belita)	Ca, Si, O, Al, Cr, V, Fe, Ni
Fase Líquida	Ca, Al, O, Mg, Si, Fe, Ni, Cu, Zn

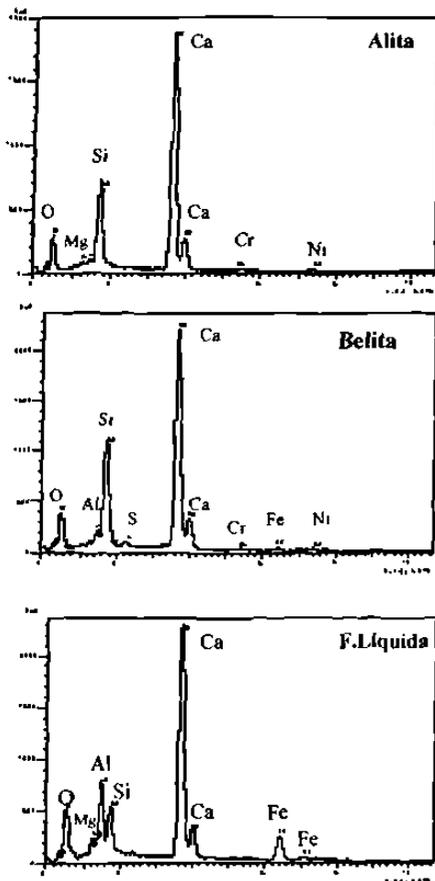
Figura IV.10.- Imagen y espectros obtenidos por microscopía electrónica de barrido para el clinker alternativo, sinterizado en atmósfera de aire

IV.5.4.3. Clinker Tradicional Sinterizado en atmósfera de argón

En la figura IV.11, se presentan los resultados obtenidos para el clinker tradicional.



Clinker tradicional atmósfera de argón



Se obtuvieron espectros de cada una de las fases del clinker tradicional sinterizado en atmósfera de argón. En esta figura, se observa como se integran los metales Ni y Cr a las fases de silicato, mientras que en la fase líquida se integran el Ca, Mg y Fe. En la tabla IV.13 se muestran los elementos presentes en cada una de las fases del clinker tradicional.

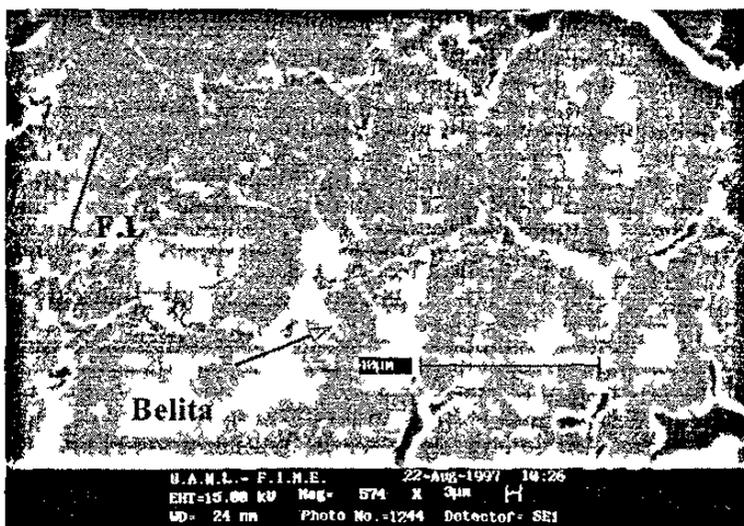
Tabla IV.13.- Elementos presentes en las fases del clinker tradicional, sinterizado en atmósfera de argón

Fases	Elementos Presentes
C_3S (Alita)	Ca, Si, O, Cr, Ni
C_2S (Belita)	Ca, Si, O, S, Cr, Fe, Ni
Fase Líquida	Ca, Al, O, Mg, Si, Fe

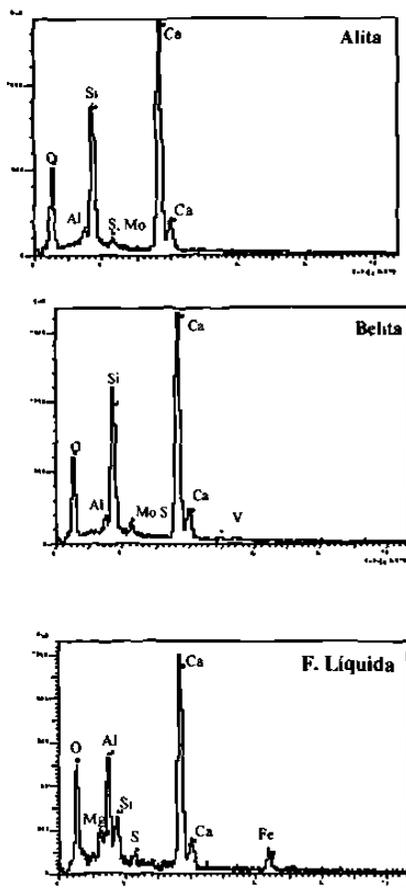
Figura IV.11.- Imagen y espectros obtenidos por microscopía electrónica de barrido para el clinker tradicional, sinterizado en atmósfera de argón.

IV.5.4.4. Clínter Alterno Sinterizado en atmósfera de argón.

En la figura IV.12, se presentan los resultados obtenidos para el clínter preparado con harina cruda alterna sinterizado en atmósfera de argón.



Clinker Alterno atmósfera de argón



Se obtuvieron espectros de cada una de las fases del clínter alternativo sinterizado en atmósfera de argón. En esta figura, se observa como se integran el V y el S(Mo) a las fases de silicato, mientras que en la fase líquida se integran el Ca, Mg, Ni y Fe. En la tabla IV.14 se muestran los elementos presentes en cada una de las fases del clínter tradicional.

Tabla IV.14.- Elementos presentes en las fases del clínter alternativo, sinterizado en atmósfera de argón

Fases	Elementos Presentes
C_3S (Alita)	Ca, Si, O, Al, S (Mo)
C_2S (Belita)	Ca, Si, O, Al, S(Mo), V
Fase Líquida	Ca, Al, O, Mg, Si, S(Mo), Fe, Ni, Zn

Figura IV.12.- Imagen y espectros obtenidos por microscopía electrónica de barrido para el clínter alternativo, sinterizado en atmósfera de argón.

IV.5.5. ANÁLISIS DE METALES PESADOS POR ICP

Los resultados del análisis de metales por ICP tanto para el clínker tradicional como para el clínker alterno, se presentan en la tabla IV.15.

Tabla IV.15 Metales Pesados Presentes en clínker tradicional y en el clínker alterno. Atmósfera de Aire

Análisis	Clínker Tradicional	Clínker Alterno
Cu	59.10	2870.55
Mn	384.20	688.70
Mo	1.00	4349.25
Ni	40.65	2488.60
Pb	2.90	181.35
V	108.80	10580.80
Zn	172.70	4535.70
P	761.85	12.00
Ba	180.05	37.47
Sr	791.75	275.1
SUMA (%P)	0.25	2.60

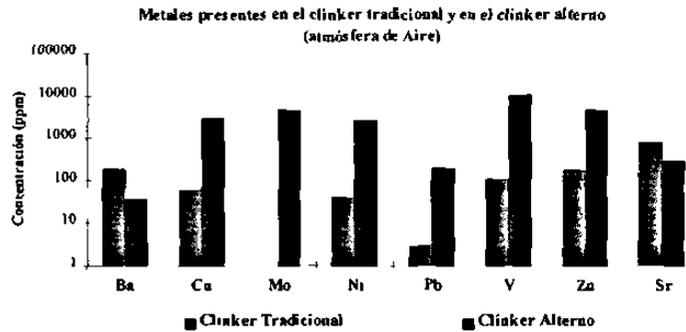
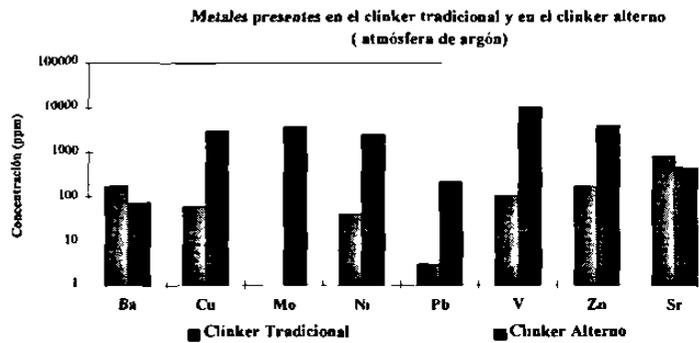


Tabla IV.16 Metales Pesados Presentes en clínker tradicional y en el clínker alterno. Atmósfera de Argón

Análisis	Clínker Tradicional	Clínker Alterno
Cu	75.95	3019.35
Mn	357.50	755.80
Mo	1.00	3695.50
Ni	40.05	2574.25
Pb	2.90	217.20
V	107.85	10088.05
Zn	181.00	3914.85
P	739.95	8.00
Ba	229.35	72.57
Sr	905.9	450.80
SUMA (%P)	0.26	2.48

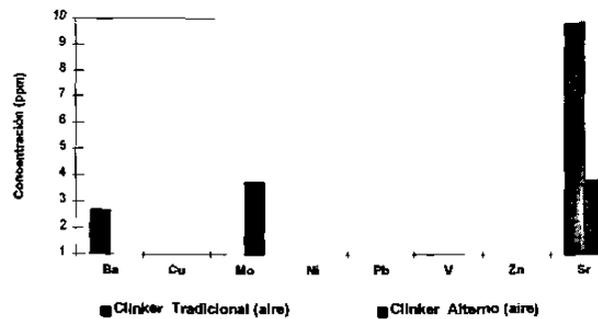


IV.5.6. ANÁLISIS DE LIXIVIACIÓN DE METALES PESADOS POR ICP

Los resultados de los análisis de lixiviación de metales pesados tanto para el clinker preparado con harina cruda tradicional como para el clinker preparado con harina cruda alterna, se presentan en la figura IV.13.

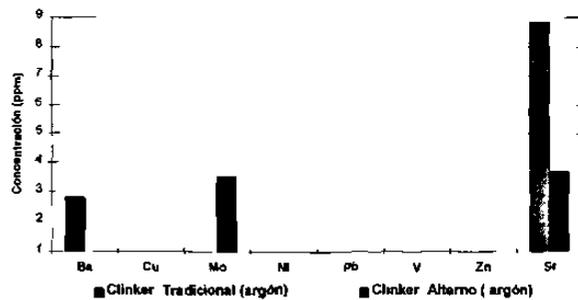
Atmósfera de Aire		
Elemento	Clinker Tradicional	Clinker Alterno
Ba	2.66	0.61
Cu	<0.004	<0.004
Mo	<0.020	3.74
Ni	<0.014	<0.014
Pb	<0.029	<0.020
V	<0.006	<0.006
Zn	0.01	0.01
Sr	9.82	3.81

Comparación de los metales pesados lixiviados en el clinker tradicional y en el clinker alterno (atmósfera de aire)



Atmósfera de argón		
Elemento	Clinker Tradicional	Clinker Alterno
Ba	2.8	0.55
Cu	<0.004	<0.004
Mo	<0.020	3.54
Ni	<0.014	<0.014
Pb	<0.029	<0.020
V	<0.006	<0.060
Zn	0.17	0.02
Sr	8.82	3.71

Comparación de los metales pesados lixiviados en el clinker tradicional y en el clinker alterno (atmósfera de argón)



Atmósfera de aire		
Elemento	Clinker Tradicional	Clinker Alterno
Ba	3.87	0.37
Cu	<0.004	<0.004
Mo	<0.020	20.61
Ni	<0.014	<0.014
Pb	<0.020	<0.020
V	<0.006	<0.006
Zn	<0.010	0.01
Sr	23.55	3.67

Comparación de los metales pesados lixiviados en el clinker tradicional y en el clinker alterno (enfriamiento rápido)

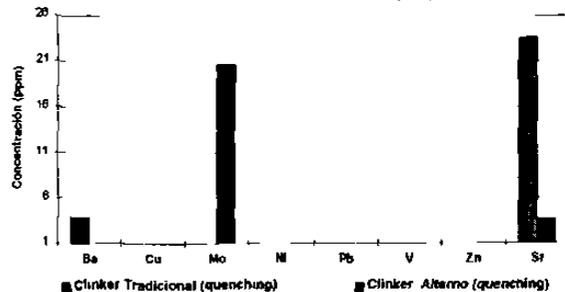


Figura IV.13.-Tablas y gráficas de los metales lixiviables en los clinker tradicional y alterno

CAPÍTULO V

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

1) ACERCA DE LOS RESIDUOS

De los resultados obtenidos de la caracterización de los residuos; podemos decir que:

A) Catalizador:

- a) Químicamente, es un material que puede utilizarse como corrector de alúmina, debido a que posee este óxido en un 39% aproximadamente.
- b) Debido a que el residuo es un catalizador agotado, tiene en su composición metales pesados (agentes catalíticos) como vanadio (V), en una concentración del 7% aproximadamente, molibdeno (Mo) en un 1.3% y níquel (Ni) en un 2.5%, que en el catalizador están presentes en la forma de sulfuros para el caso del molibdeno (MoS_2), el vanadio en forma de óxido (V_2O_5).
- c) Es un residuo clasificado como PELIGROSO por exceder la máxima concentración permitida de lixiviación de níquel.
- d) Físicamente es un residuo sólido en forma de pequeños cilindros de 7 mm. de longitud. Es un material con alto contenido de materia volátil (aceite), por lo que su manejo representa una desventaja con respecto a la materia prima tradicional (arcilla).

B) Arena de Fundición

- a) Químicamente es un material que aporta SiO_2 es un 83.62% y, contiene además metales pesados como Plomo (Pb), Zinc (Zn) y Cobre (Cu), provenientes de la aleación de bronce.
- b) Es un residuo NO PELIGROSO, debido a que cumple con los parámetros establecidos en las normas de protección al ambiente.
- c) Físicamente, es un material fino y seco (< 1% humedad), por lo que su manejo en la industria, no representaría problema alguno.

2) EFECTO DE LOS RESIDUOS EN LA HARINA CRUDA

Para el diseño de la harina cruda, se tomó como referencia una harina cruda real, cuyos módulos fueron los siguientes: FSC=97, MS=2.50 y MA=2.0. Para conseguir estos módulos, se preparó harina cruda tradicional con materias primas tradicionales como caliza, arcilla y mineral de hierro), en porcentajes de 38.85%, 60.67% y 0.47%, respectivamente.

Al realizar esta mezcla, se obtuvieron módulos de FSC=95, MS=2.6 y MA=2.25.

Al sustituir la arcilla (material que aporta SiO_2 / Al_2O_3); por el catalizador agotado (material que aporta Al_2O_3), se hizo necesario utilizar un cuarto material, en este caso un corrector de SiO_2 (arena de fundición).

Como puede observarse, este sistema de trabajo esta constituido por cuatro componentes y 3 variables, por lo que en el sistema existen cero grados de libertad, lo que significa que existe una y solo una composición donde se igualaron los módulos.

Esta composición única es la siguiente: Caliza (78.05%), Mineral de fierro (1.4%), Arena de fundición (14.05%) y Catelizador agotado (6.5%), los módulos que resultaron son: FSC=94, MS=2.42 y MA=2.15.

Esta composición ÚNICA representa, además; la máxima concetración de metales que el clinker puede asimilar, siempre y cuando, lo que se desee es reproducir un clinker real.

3) EFECTO DE LOS RESIDUOS EN EL CLINKER

En base a los resultados obtenidos de la caracterización de los clinker, podemos decir que:

- a) Químicamente, tanto el clinker tradicional como el clinker alterno, son prácticamente iguales, y se observa que la atmósfera no tiene influencia fuerte sobre la química del clinker.

b) Mineralógicamente

Mientras que químicamente los clinker son similares, mineralógicamente son completamente diferentes, como puede observarse en la *microscopía* óptica. Las principales diferencias son:

- 1.- **Tamaño del cristal:** El tamaño del cristal se ve fuertemente influenciado por la adición de metales pesados al clinker. Cabe mencionar que la tendencia de crecimiento de los cristales es independiente de la atmósfera en el interior del horno durante la sinterización, como se ve en las siguiente tabla:

Atmósfera de Aire			Atmósfera de Argón		
	Tradicional	Alterno		Tradicional	Alterno
C3S	37.7	166.3	C3S	45.2	215
C2S	36.9	70.2	C2S	37.4	67.7

Para el clinker sinterizado en atmósfera de aire, se realizaron experimentos con enfriamiento rápido, tanto para el clinker tradicional como para el clinker alterno, y en estos, también se mantuvo la tendencia de crecimiento en el caso del clinker alterno

Enfriamiento Rápido Atmósfera de Aire		
	Tradicional	Alterno
C3S	45.2	215
C2S	37.4	67.7

Esto nos da idea de que el crecimiento de los cristales está en función de los metales pesados presentes en el clinker.

2.- Porcentaje de fases presentes y forma de los cristales: El porcentaje de fases presentes también se ve afectado por la incorporación de metales al clinker, pasando de un clinker rico en C3S (tradicional), a un clinker belítico (alterno), como se ve en la siguiente tabla:

	AIRE		ARGÓN		Enfriamiento Rápido	
	Tradicional	Alterno	Tradicional	Alterno	Tradicional	Alterno
C3S	66	30	70	34	54	28
C2S	19	54	18	48	25	52
FL	15	16	11	18	21	20

La morfología de los cristales también se modifica por efecto de los metales pesados. La alita(C3S) no se observa de forma hexagonal, sino que presentan una forma irregular (polígonos irregulares con al menos un lado recto). Esta modificación de la alita suponemos que es poco reactiva, ya que no reaccionó al ataque de ácido salicílico.

En el caso de la belita, se obtienen cristales circulares de textura irregular. Estos resultados, junto con los de cuatificación de fases, nos hace suponer que los metales pesados tienen un efecto mineralizante durante la sinterización del clinker.

Cabe mencionar, que independientemente de los metales pesados, la atmósfera tiene un fuerte efecto sobre la mineralogía del clinker producido con harina cruda tradicional. Este efecto se refleja principalmente en la belita, que en el caso del clinker sinterizado en atmósfera de argón, es una belita dendrítica.

El análisis de difracción de rayos-x, comprobó los cambios observados en la mineralogía de los clinker. Estos cambios, se ven reflejados en el tamaño y la forma de las reflexiones de los patrones de difracción.

Si bien, no se distinguen fases nuevas o diferentes entre los clinker tradicional y alternos, si se aprecia un desplazamiento de las reflexiones del C3S hacia las del C2S, en el patrón de difracción de los silicatos del clinker alterno.

Esto confirma lo observado por microscopía óptica, donde se presenta el aumento de la belita en los clinker alternos.

3.- Elementos incorporados al clinker

En base a los resultados de microscopía electrónica y a los análisis de ICP, se tiene que los principales elementos que se incorporan al clinker son el vanadio, molibdeno, níquel, zinc.

Los metales que se incorporan a las fases de silicato son el vanadio y el molibdeno, mientras que el níquel, cobre y zinc, se integran a la fase líquida.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- ✪ Los metales pesados en estudio, tienen un fuerte efecto sobre la mineralogía del clínker. Esto se ve reflejado principalmente en el tamaño del cristal y en la forma del mismo

- ✪ Los metales se distribuyen en todas las fases del clínker. No obstante se observa una tendencia a incorporarse de la siguiente manera
 - V se integra en mayor proporción en la belita (C₂S)
 - Ni se integra en la fase líquida
 - Zn se integra a la fase líquida
 - Cu se integra a la fase líquida

- ✪ El magnesio y el níquel precipitan en la fase líquida formando una fase líquida diferente.

- ✪ De los resultados de los análisis de lixiviación podemos concluir que el vanadio, aún y cuando es el metal en mayor proporción, está de alguna u otra manera formando algún tipo de solución sólida, mientras que el molibdeno, en menor proporción, queda libre dentro de la estructura de clínker y por esto lixivía.

CAPÍTULO VII

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- George Tchobanoglous, Hilary Theisen, Samuel A. Vigil. "Gestión Integral de Residuos Sólidos", Volumen I, McGraw-Hill, pp 7 (1994).
- 2.- George Tchobanoglous, Hilary Theisen, Samuel A. Vigil. "Gestión Integral de Residuos Sólidos", Volumen II, McGraw-Hill, pp 1030-1032 (1994).
- 3.- Frank Kreith. "Handbook of Solid Waste Management", McGraw-Hill, pp 3.6 (1994)
- 4.- Frank Kreith. "Handbook of Solid Waste Management", McGraw-Hill, pp 8.19 (1994)
- 5.- Herbert F. Lund. "The McGraw-Hill Recycling Handbook", McGraw-Hill, pp 1.2 - 1.5 (1993)
- 6.- George Tchobanoglous, Hilary Theisen, Samuel A. Vigil. "Gestión Integral de Residuos Sólidos", Volumen I, McGraw-Hill, pp 25 - 30 (1994).
- 7.- Normatividad Oficial Mexicana
- 8.- Frank Kreith. "Handbook of Solid Waste Management", McGraw-Hill, pp 6.8 - 6.9 (1994)
- 9.- Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al medio Ambiente, en materia de resduos peligrosos, Vol I (1989)
- 10.- Información proporcionada por la Secretaría de Media Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAP).
- 11.- George Tchobanoglous, Hilary Theisen, Samuel A. Vigil. "Gestión Integral de Residuos Sólidos", Volumen II, McGraw-Hill, pp 609,687,755 (1994).
- 12.- Harry M. Freeman. "Standar Handbook of Hazardous waste Treatment and Disposal", McGraw-Hill, pp 8.59 (1889)
- 13.- Waltter López Gonzalez, "Influencia de la temperatura y el grado de humectación de los poros en la durabilidad de las estructuras del hormigón armado", Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (1992)
- 14.- V.K.Gore, S.A. Khadilkar, P.G. Lele, C.H. Page and A.K. Chatterjee. "Conservation of raw material trough use of industrial wastes in cement manufacture", 9th International Congress on the Chemistry of Cement.

- 15.- J.A.Peters, T.W. Hughes, J.R.MacKendree, L.A.Cox and B.M. Hughes. "Evaluation of Hazardous Waste Incineration in Cement Kilns at San Juan Cement Company", Environmental Protection Agency's (1984)
- 16.- Eric R. Hansen. "New way to burn Hazardous waste", Rock Products, pp 41 (1990)
- 17.- International Cement Review. " The cement Kiln, the optimal solution for waste tyre burning". Mayo 1993
- 18.- Siegbert Sprung. "Technological problems in Pyroprocessing Cement Clinker; Cause and Solution". Boss-Druck Kleve, pp 10-12 (1985)
- 19.- Brenda Biondo. "New Age Raw Mix using Replacement Materials in cement manufacture", Cement Technology.
- 20.- Kirk-Othmer. "Enciclopedia de Tecnología Química", Vol 7, Editorial Hispano-Americana (1961)
- 21.- Leonard V. Interrante, Lawrence A.Casper, Arthur B. Ellis. " Materials Chemistry, An Emerging Discipline", American Chemical Society (1992)
- 22.- Documento Interno Cemex. "Evaluación de Factibilidad de uso de arena de fundición de Bronce en la industria cementera". (1996)
- 23.- The Hazardous waste consultant. "Cement Kilns can treat wide variety of hazardous wastes". (1991)
- 24.- C.D.Hills, C.J. Sollars and R.Perry. "Ordinary Portland Cement Based Solidifications of Toxic Wastes: The role of OPC Reviewed". Cement and Concrete Research, Vol 23 (1993)
- 25.- V. Alunno Rossetti, F.Medici. "Inertization of Toxic metals in cement Matrices: Effects on Hydration, setting and Hardening". Cement and Concrete Research, Vol 25 (1995).
- 26.- Pan Yi Zhou. "Studies on Producing Portland Cement with Tailings of Molybdenum-Iron Ore". 9th International Congress on the Chemistry of Cement.
- 27.- V. Kasselouri and C.H.Ftikos. "The effect of V_2O_5 on the C3S and C3A Formation". Cement and Concrete Research. Vol 25 (1995)
- 28.- A.Kindness, E.Lachouski, A.K. Minocha and F.P. Glasser. "Immobilisation and Fixation of Molybdenum (VI) by Portland Cement". Waste Management, Vol 14 (1994)

- 29.- Yizhou Pan, Yuecong Chi, Xingfu Fu. "The Distribution of MoO₃ in clinker mineral phase". Zhejiang Building Materials Scientific Research Institute, Hangzhou, P.R. China.
- 30.- M.Murat, F.Sorrentino. "Effect of large Additions of Cd, Cr, Pb, Zn, to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and cement". *Cement and Concrete Research*, Vol 26 (1996)
- 31.- H.F.W.Taylor. "La Química de los cementos". Ediciones Urmo, Vol I, pp105-107 (1978)
- 32.- Friedrich Hofmänner. "Microestructure of Portland Cement Clinker". Holderbank Management & Consulting Ltd., pp 10 - 15 (1975)
- 33.- Holderbank Management & Consulting Ltd. "Cement Handbook Materials Technology". Vol I, pp 13/9 - 13/14. (1979)
- 34.- H.F.W.Taylor. "La Química de los cementos". Ediciones Urmo, Vol I, pp159-162 (1978)
- 35.- S.N.Ghosh. "Cement and Concrete Science & Technology". Vol I, pp 213-215 (1991).

