

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



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

POR

ANA LUISA MUÑOZ ESPINOZA

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

DICIEMBRE DE 1997

TM

Z5521

FCQ

1997

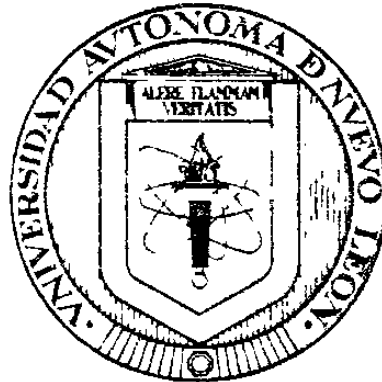
M8



1020121338

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



ESTUDIO DEL EFECTO DE ALGUNOS METALES
PESADOS VOLÁTILES EN LA
FORMACION DEL CLINKER

POR

ANA LUISA MUÑOZ ESPINOZA

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

DICIEMBRE DE 1997

TM
25521
FCQ
1997
MB

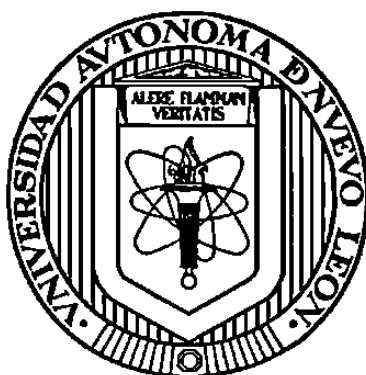
0124-99360



**FONDO
TESIS**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



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

Por

ANA LUISA MUÑOZ ESPINOZA

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

Diciembre de 1997



**FONDO
TESIS**

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

Aprobación de la Tesis:

DR. WALTTER LÓPEZ GONZÁLEZ
ASESOR Y DIRECTOR DE TESIS

DRA. LETICIA M. TORRES GUERRA
CO-ASESOR

DR. ANTONIO FERNÁNDEZ FUENTES
REVISOR Y SINODAL

M.C. LORENA GARZA TOVAR
REVISOR Y SINODAL

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

ÍNDICE

	Página
Índice de Tablas	<i>iii</i>
Índice de Figuras	<i>v</i>
Agradecimientos	<i>viii</i>
Dedicatoria	<i>ix</i>
Resumen	<i>x</i>
Objeto de la Investigación	<i>xi</i>
CAPÍTULO I.- INTRODUCCIÓN	1
I.1. Antecedentes	2
I.1.1. Historia del manejo de residuos	2
I.1.2. Problemática de la generación de residuos	3
I.1.2.1. Generación de residuos	3
I.1.2.2. Volumen de generación de residuos	4
I.1.2.3. Toxicidad de los residuos generados	5
I.1.3. Estrategia mundial para el manejo de residuos	6
I.1.4. Residuos de procesos industriales	7
I.1.4.1. Reciclaje de residuos industriales	10
I.1.4.2. Reuso de residuos industriales	11
I.1.5. Reglamentación Oficial Mexicana para el Manejo de Residuos	12
I.2. Residuos generado en la industria siderúrgica	14
I.2.1. Proceso de generación de los polvos de Horno Eléctrico de Arco (HEA)	15
I.2.2. Problemática actual de la generación de los polvos HEA	16
I.2.3. Alternativas de tratamiento de los polvos HEA	16
I.3. El proceso cementero como una opción de reuso de residuos	17
I.3.1. Descripción del proceso del cemento y concreto	17
I.3.2. Materias primas tradicional y alternas	20
I.3.3. Mecanismos de inmovilización de metales pesados en clinker y cemento	22
CAPÍTULO II.- OBJETIVOS	25

CAPÍTULO III.- EXPERIMENTAL	27
III.1. Diseño y funcionamiento de equipo para simular el horno cementero	28
III.2. Metodología de caracterización de materias primas y residuo	29
III.3. Diseño y sinterización de harina cruda	32
III.4. Metodología de caracterización de los clinker tradicional y alterno producidos	33
III.5. Metodología de caracterización del cemento apartir de los clinker tradicional y alterno	34
CAPÍTULO IV.- RESULTADOS	35
IV.1. Resultados de la calibración y parámetros de operación del horno tubular con muestreo de gases.	36
IV.2. Resultados del análisis químico, físico y mineralógico de las materias primas	38
IV.3. Resultados del análisis químico, físico y mineralógico del residuo	39
IV.4. Resultados de la caracterización química de la harina cruda diseñada	41
IV.5. Evaluación química del clinker producido	42
IV.5.1. Resultados del análisis químico por fluorescencia de rayos-X (FRX)	43
IV.5.2. Resultados del análisis mineralógico por Microscopía óptica	44
IV.5.3. Resultados del análisis mineralógico por difracción de rayos-X (DRX)	46
IV.5.4. Resultados del análisis por Microscopía electrónica de barrido (MEB)	48
IV.5.5. Resultados del análisis de los elementos contenidos en los clinker por espectroscopia de plasma (ICP)	52
IV.5.6. Resultados del análisis de los elementos lixiviados en los clinker, por espectroscopia de plasma (ICP)	53
CAPÍTULO V.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS	55
CAPÍTULO VI.- CONCLUSIONES	60
CAPÍTULO VII.- BIBLIOGRAFÍA	62

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla I.1. Reseña histórica de la generación de residuos	2
Tabla I.2. Materiales tóxicos comunes en los residuos sólidos municipales	5
Tabla I.3. Residuos peligrosos generados en algunos procesos industriales	9
Tabla I.4. Alternativas de disposición de los polvos HEA	16
Tabla I.5. Punto de fusión y ebullición de algunos compuestos	19
Tabla I.6. Elementos traza presentes en las materias primas tradicionales	21
Tabla I.7. Residuos factibles de utilizarse en la industria Cementera	22
Tabla I.8. Modificación del parámetro de celda del C3S	23
Tabla IV.1. Datos obtenidos de la curva calibración del horno	36
Tabla IV.2. Datos de distribución de temperaturas en el horno tubular	37
Tabla IV.3. Datos de cales libres de la curva de clinkerización	37
Tabla IV.4. Parámetros de Operación del Horno Tubular para obtener Cx=0.53 (Flujo de gas y Rampas de enfriamiento)	38
Tabla IV.5. Análisis químico, físico y mineralógico de las materias primas	38
Tabla IV.6. Metales pesados presentes en las materias primas	39
Tabla IV.7. Suma de los análisis químicos completos	39
Tabla IV.8. Análisis Químico del Residuo	39
Tabla IV.9. Metales presentes en el Residuo	40
Tabla IV.10. Caracterización Física del Residuo	41
Tabla IV.11. Módulos de Control de las Harinas Crudas	41
Tabla IV.12. Contenido de metales en las harinas crudas tradicional y alterna	42
Tabla IV.13. Comparación química del los clinker tradicional y alterno en las atmósferas de argón y aire	43
Tabla IV.14. Porcentaje de fases y tamaño de cristales de los Clinkeres Tradicional y Alterno	44
Tabla IV.15. Porcentaje de fases y tamaño de cristales del Clinker Tradicional con diferentes enfriamientos	45
Tabla IV.16. Porcentaje de fases y tamaño de cristales del Clinker Alterno con diferentes enfriamientos	45
Tabla IV.17. Elementos presentes en las fases del clinker tradicional en atmósfera de argón	48
Tabla IV.18. Elementos presentes en las fases del clinker alterno en atmósfera de argón	49
Tabla IV.19. Elementos presentes en las fases del clinker tradicional en atmósfera de aire	50
Tabla IV.20. Elementos presentes en las fases del clinker alterno en atmósfera de aire	51
Tabla IV.21. Elementos contenidos en los clinker tradicional y alterno en atmósfera de argón	52
Tabla IV.22. Elementos contenidos en los clinker tradicional y alterno en atmósfera de aire	52

	Página
Tabla IV.23.. Elementos lixiviados de los clinkerés tradicional y alterno en atmósfera de argón	53
Tabla IV.24. Elementos lixiviados de los clinkerés tradicional y alterno en atmósfera de aire	53
Tabla IV.25. Elementos lixiviados de los clinkerés tradicional y alterno con enfriamiento en agua , en atmósfera de aire	54
Tabla IV.26. Elementos lixiviados de los clinkerés alternos con enfriamiento en agua , en atmósfera de aire	54

ÍNDICE FIGURAS

	Página
Figura I.1. Diagrama de flujo de materiales y residuos en una sociedad industrial	4
Figura I.2. Generación de residuos sólidos municipales de 1960 al 2000	5
Figura I.3. Política para la prevención de la contaminación establecida por la EPA	6
Figura I.4. Tipos de residuos generados en una sociedad industrial	8
Figura I.5. Requisitos para clasificar a los residuos como peligrosos según la RCRA	9
Figura I.6. Generación de residuos para ser reciclados	10
Figura I.7. Reciclaje de algunos residuos industriales	11
Figura I.8. Reuso de residuos industriales	12
Figura I.9. Modificaciones de la Reglamentación Oficial Mexicana de Protección al Ambiente	13
Figura I.10. Organigrama de la SEMARNAP	14
Figura I.11. Proceso de generación de los polvos en Horno Eléctrico Arco (HEA)	15
Figura I.12. Descripción del proceso de cemento y concreto	17
Figura I.13. Ciclo de volátiles dentro del horno cementero	19
Figura I.14. Residuos industriales que se pueden reusar en la industria Cementera	20
Figura I.15. (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%.	24
Figura III.1. Equipo para simular el horno cementero con captación de gases	28
Figura III.2. Demostración de las mediciones de temperatura a lo largo del horno	29
Figura III.3. Metodología de caracterización de materias primas y residuo	30
Figura III.4. Espectrofotómetro de Plasma Inducido (ICP)	31
Figura III.5. Difractómetro de Rayos-X, Siemens D-5000	31
Figura III.6. Procedimiento de sinterización de harinas crudas tradicional y alterna	32
Figura III.7. Tipos de enfriamiento aplicados a los clinker tradicional y alterno producidos	33
Figura III.8. Caracterización de los clinker tradicional y alterno producidos	33
Figura III.9. Metodología de caracterización del cemento producido	34
Figura IV.1. Curvas de calibración del horno tubular con y sin flujo de gas	36
Figura IV.2. Curva de distribución de temperaturas en el horno	37
Figura IV.3. Curva de clinkerización en el horno tubular	37
Figura IV.4. Análisis por difracción de rayos-x de los polvos HEA	40

	Página
Figura IV.5. Comparación de los módulos de control de la harina cruda tradicional vs harina cruda alterna	41
Figura IV.6. Comparación del contenido de elementos en el Mineral de Fierro y el Residuo	42
Figura IV.7. Comparación del contenido de elementos en la harina cruda tradicional vs harina cruda alterna	42
Figura IV.14. Análisis morfológico del Clinker Tradicional (50x)	44
Figura IV.15. Análisis morfológico del Clinker Alterno (50x)	44
Figura IV.16. Clinker Tradicional con enfriamiento en agua (20x)	45
Figura IV.17. Clinker Tradicional con enfriamiento lento dentro del horno (50x)	45
Figura IV.18. Clinker. Alterno con enfriamiento en agua (20x)	45
Figura IV.19. Clinker Alterno con enfriamiento lento dentro del horno (50x)	45
Figura IV.20. Difracciones de rayos-X comparativas, obtenidas de los análisis del (a) clinker tradicional y alterno, (b) fases líquidas de los clinker tradicional y alterno y (c) fases de silicatos de los clinker tradicional y alterno	46
Figura IV.21. Difracciones de rayos-X comparativas, obtenidas de los análisis del (a) clinker tradicional y alterno, (b) fases líquidas de los clinker tradicional y alterno y (c) fases de silicatos de los clinker tradicional y alterno	47
Figura IV.22. Imagen del clinker tradicional en atmósfera de argón visto por Microscopía electrónica	48
Figura IV.23. Espectros obtenidos por Microscopía electrónica de las diferentes fases del clinker tradicional en atmósfera de argón , (a) Alita, (b) Belita y (c) Fase Líquida	48
Figura IV.24. Imagen del clinker alterno en atmósfera de argón analizado por Microscopía electrónica	49
Figura IV.25. Espectros obtenidos por Microscopía electrónica de las diferentes fases del clinker alterno en atmósfera de argón , (a) Alita, (b) Belita y (c) Fase Líquida	49
Figura IV.26. Imagen del clinker tradicional en atmósfera de aire, analizado por Microscopía electrónica	50
Figura IV.27. Espectros obtenidos por Microscopía electrónica de las diferentes fases del clinker tradicional en atmósfera de aire, (a) Alita, (b) Belita y (c) Fase Líquida	50
Figura IV.28. Imagen del clinker alterno en atmósfera de aire, analizado por Microscopía electrónica	51
Figura IV.29. Espectros obtenidos por Microscopía electrónica de las diferentes fases del clinker alterno en atmósfera de aire, (a) Alita, (b) Belita y (c) Fase Líquida	51
Figura IV.30. Comparación del contenido de elementos en los clinker tradicional y alterno en atmósfera de argón	52

Figura IV.31. Comparación del contenido de elementos en los clinkerés tradicional y alterno en atmósfera de aire	52
Figura IV.32. Comparación de los elementos de los clinkerés tradicional y alterno con enfriamiento lento en atmósfera de argón	53
Figura IV.33. Comparación de los elementos de los clinkerés tradicional y alterno con enfriamiento lento en atmósfera de aire	53
Figura IV.34. Comparación de los elementos en los clinkerés tradicional y alterno con enfriamiento en agua en atmósfera de aire	54
Figura IV.35. Comparación de los elementos lixiviados de los clinkerés alternos con enfriamiento en agua en atmósfera de aire	54
Figura V.1. Comparación de los módulos de los clinkerés tradicional y alterno en atmósfera de argón	57
Figura V.2. Comparación de los módulos de los clinkerés tradicional y alterno en atmósfera de aire	57

AGRADECIMIENTOS

Primeramente quiero darle gracias a Dios por permitirme vivir para concluir esta etapa de mi vida, compartiendo con mis Padres y Hermanos las experiencias que me dejó la realización de esta tesis.

Quiero agradecer al proyecto UNI-EMPRESA, por haberme permitido realizar la Maestría en Ciencias. Pero muy especialmente quiero agradecer al Dr. Walther López González por compartir conmigo sus conocimientos, tiempo y dedicación para mi formación académica y desarrollo de esta tesis, de igual manera quiero agradecer a la Dra. Leticia Torres Guerra por brindarme la oportunidad de seguir formando parte de su grupo de investigación, así como sus aportaciones y consejos para la realización del presente trabajo de investigación.

Deseo agradecer también a todas y cada una de las personas que me ayudaron y guiaron para hacer posible la realización de esta tesis. Agradezco al Laboratorio Central de Cemex por permitirme realizar una parte experimental de esta tesis, así como al Laboratorio de Pro-Ambiente por las facilidades prestadas, de igual manera a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica y sobretodo al Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales Cerámicos (CIDEMAC), por su apoyo, ayuda y amistad.

DEDICATORIA

A mis Padres

José Luis Muñoz Espinoza

Ana María Espinoza de Muñoz

A mis Hermanos

Rossy, Fanny, Paloma, Lluvia y Luis

A mis Sobrinos

Ricardo, Seyri e Ivan

RESUMEN

Ana Luisa Muñoz Espinoza

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 Volátiles en la Formación de Clinker

Número de páginas: 65

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

Área de estudio: Química Inorgánica

Propósito y Método de Estudio: Determinar si el proceso cementero es capaz de asimilar la sustitución del mineral de fierro, por un residuo industrial y mediante este estudio, observar el efecto de los metales pesados que contiene el residuo en la formación del clinker.. El método utilizado para la obtención del clinker 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 clinker obtenidos (tradicional que es la referencia y el alterno que es el clinker con metales pesados), se realizó mediante Fluorescencia de Rayos-X, Microscopía Óptica, Difracción de Rayos-X, Microscopía Electrónica y Espectroscopia de Emisión de Plasma.

Contribuciones y Conclusiones: De acuerdo con resultados obtenidos en el presente trabajo, se observó que el residuo utilizado como sustituto de mineral de fierro, no afecta la composición química ni mineralógica del clinker sinterizado en atmósfera de argón y aire. Además, debido a las bajas concentraciones de los metales contenidos en el residuo, no se observa microscópicamente cambios en la estructura y composición típica de las fases cristalinas del clinker. Por otro lado, se determinó que independientemente del residuo, la atmósfera de argón o baja en oxígeno, afecta la morfología de la fase β -C₂S (belita) del clinker de cemento Portland.

OBJETO DE LA INVESTIGACIÓN

Actualmente nos enfrentamos a un grave problema de contaminación en el mundo. Hasta hoy en día, se han desarrollado tratamientos de agua contaminada, medidas para evitar la contaminación del aire, pero poco se ha estudiado en nuestro país, del tratamiento de residuos sólidos tanto municipales como industriales. De esta necesidad, surge el interés del presente trabajo de investigación con la finalidad de estudiar no solo el tratamiento de un residuo sólido, sino la reutilización de éste en algún proceso industrial, porque no podemos seguir acumulando residuos sólidos en rellenos sanitarios si son no peligrosos o en confinamientos controlados (cementeros de residuos), si son residuos peligrosos, ya que de esta manera, contaminamos la tierra que habitamos.

En el presente trabajo, se desarrolló la investigación para determinar el posible reuso de un residuo sólido, que por sus características químicas, puede reusarse en el proceso cementero como un sustituto de una materia prima. El proceso cementero es considerado como una tecnología superior a los incineradores de residuos industriales.

El interés por estudiar este residuo, es porque aporta uno de los componentes utilizados en la fabricación de cemento. El residuo utilizado durante este proyecto, está considerado como un residuo peligroso por su contenido de metales pesados como el Pb y Zn.

El objetivo del presente trabajo, es determinar si los metales que contiene el residuo, afectan las propiedades del clinker y cemento. Además, este estudio, determina si los metales pesados son incorporados en las fases cristalinas del clinker.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

I.1. ANTECEDENTES

I.1.1. Historia del manejo de residuos

Las actividades humanas generan un sin fin de residuos que frecuentemente son considerados como inútiles. Estos residuos son normalmente sólidos, y a la mezcla de residuos se le considera basura. La palabra basura da la idea de un material inútil e indeseable. Muchos de los residuos generados, pueden ser reciclados o reusados y por lo tanto, pueden actuar como recursos para la producción industrial o generadores de energía, siempre y cuando sean manejados adecuadamente. [1]

Históricamente, el manejo de residuos ha sido una función ingenieril, esto es relacionado con la evolución de la tecnología en la sociedad [1]. En la Tabla I.1, se presenta una reseña histórica de la generación de residuos [2,3,4].

Tabla I.1. Reseña histórica de la generación de 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.
Durante la 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. Problemática de la generación de residuos

I.1.2.1. Generación de residuos

Actualmente la generación de residuos es un problema mundial muy fuerte, porque la mayoría de los procesos de manufactura y la vida misma, generan residuos. Constantemente, se genera una mezcla de residuos a lo que se denomina “basura” y en ocasiones difíciles de separar. La basura está constituida principalmente por residuos sólidos municipales.

En la figura I.1, tenemos un diagrama de flujo esquemático de la generación de residuos en la sociedad industrial. [5]

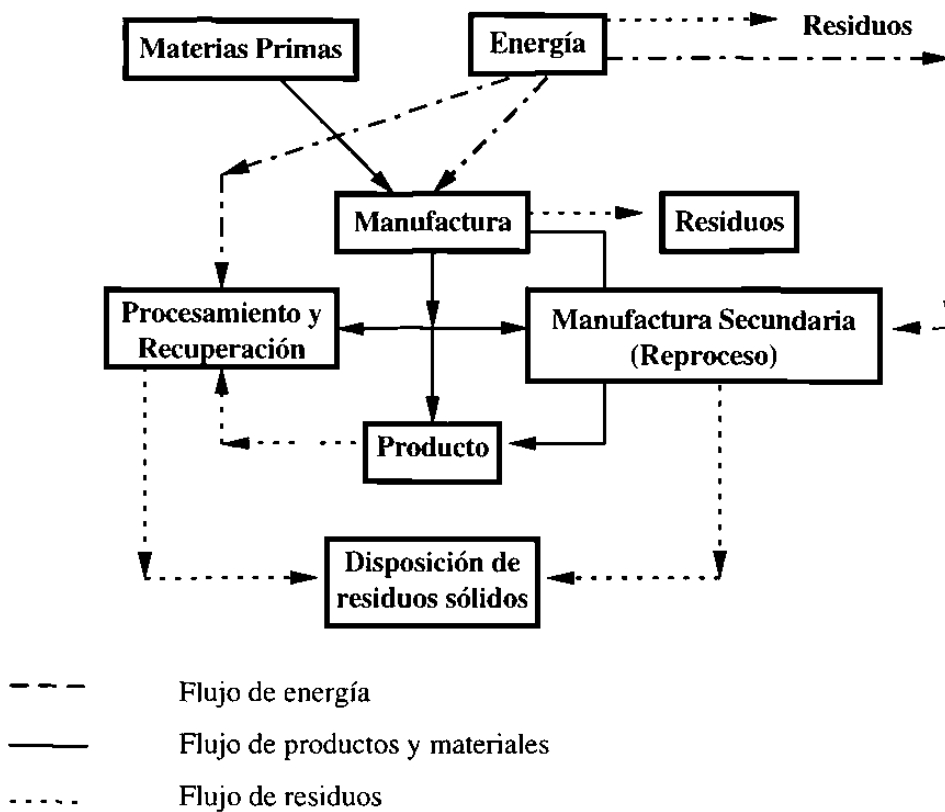


Figura I.1. Diagrama de flujo de materiales y residuos en una sociedad industrial

I.1.2.2. Volumen de generación de residuos

Día con día se incrementa la cantidad y toxicidad de los residuos en general, y sobre todo los residuos sólidos municipales. Los residuos sólidos municipales son los que genera la población en sus casas (residuos de comida, domésticos, etc.), oficinas, demolición, construcción y demás lugares de trabajo.[6]

En la figura I.2, tenemos que la generación de residuos sólidos municipales en los Estados Unidos ha incrementado estadísticamente de 88 millones de toneladas en 1960 a 196 millones de toneladas en 1990. Si continua esta tendencia, el incremento de los residuos sólidos municipales para el año 2000 se estima en 222 millones de toneladas por año. [7]

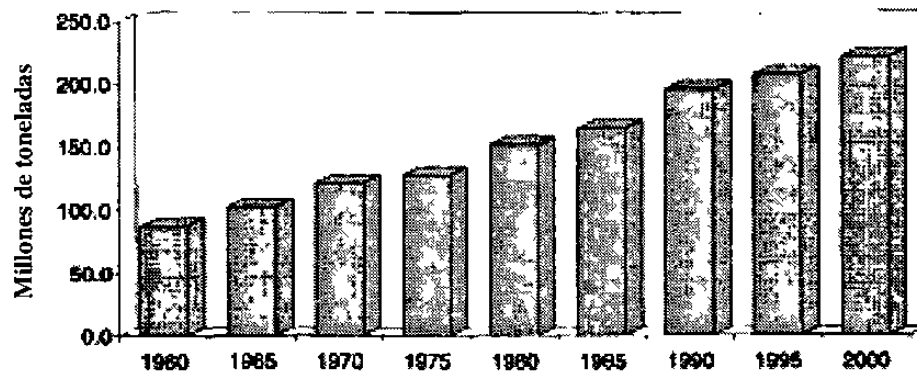


Figura 1.2.2. Generación de residuos sólidos municipales de 1960 al 2000.

I.2.1.3. Toxicidad de los residuos generados

Dada la importancia de los residuos sólidos municipales por su generación, se ha encontrado que algunos de esos residuos de productos que utilizamos normalmente, son tóxicos. En la tabla I.2, se presentan algunos residuos sólidos municipales, la sustancia que los clasifica como tóxicos y sus efectos en la salud. [8]

Tabla 1.2. Materiales tóxicos comunes en los residuos sólidos 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	Thinner, 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.1.3. Estrategia mundial para el manejo de residuos

Debido a toda la problemática existente en torno al manejo de los residuos, en Estados Unidos, la Agencia de Protección al Ambiente (EPA), publicó en Enero 26 de 1989, el documento llamado "The Solid Waste Dilema: An Agenda for Action" [9], donde se establece la política para el manejo de los residuos. Esta política se aplica a todo tipo de residuo, pero especialmente ha sido importante como referencia para el manejo de residuos de procesos industriales.

En la figura I.3, se muestran las etapas que constituyen la política para el manejo de residuos, buscando con esto la prevención de la contaminación. [10]

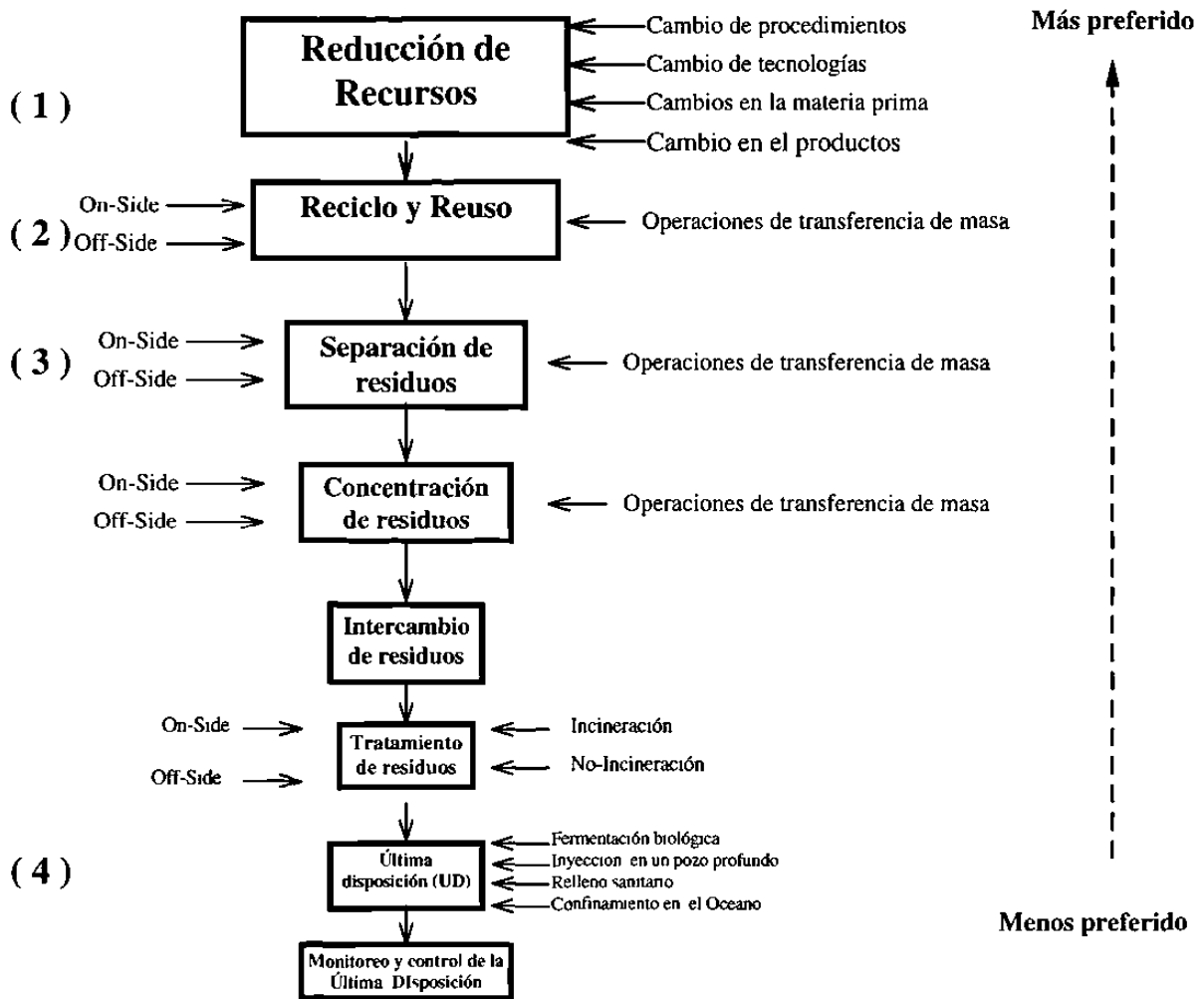


Figura I.3. Política para la prevención de la contaminación establecida por la EPA

La política anterior esta constituida por 4 pasos principales, que debe seguir un residuo antes de ser confinado [10], dichos pasos se describen a continuación:

- 1.- **Reducción de recursos:** Trata de emplear y/o crear una tecnología para reducir el volumen de los residuos inicialmente generados, así como su toxicidad. Para la reducción de residuos se requieren métodos que eliminen o reduzcan la cantidad de residuos generados para un proceso en particular, esto es a través de la modificación del proceso o sustituyendo la materia prima empleada.
- 2.- **Reciclaje o Reuso:** es la segunda etapa por la que pasa el residuo que no se pudo eliminar en la primera, esta etapa consiste en intentar recobrar y usar los residuos generados en el proceso ya sea en el mismo proceso (reciclaje) o en otro proceso (reuso).
- 3.- **Tratamiento:** para los residuos que no pudieron ser eliminados en las etapas anteriores, la siguiente etapa consiste en utilizar métodos para darles tratamientos físicos, químicos y biológicos, incluyendo la incineración. El resultado de estos tratamientos es la reducción de la toxicidad y volumen de los residuos antes de pasar a la última etapa.
- 4.- **Última disposición:** es la última etapa para el manejo de residuos, todos los residuos que no hayan sido reutilizados ó que resulten de cualquiera de las etapas anteriores, deben confinarse en rellenos sanitarios, fermentación biológica, inyección en pozos profundos, confinamiento en el océano.

I.1.4. Residuos de procesos industriales

Un residuo de proceso industrial, es aquel material que es descartado de las operaciones industriales ó de las operaciones de manufactura en los procesos industriales [11]. Los residuos industriales incluyen toda la generación de residuos de actividades como las que se muestran en la figura I.4.

Los residuos de procesos industriales son de gran importancia, porque se generan en grandes cantidades. Por ejemplo en Estados Unidos, de todos los tipos los residuos generados, un 38.9% corresponden a los residuos de procesos industriales, como se muestra en la figura I.4. [12]

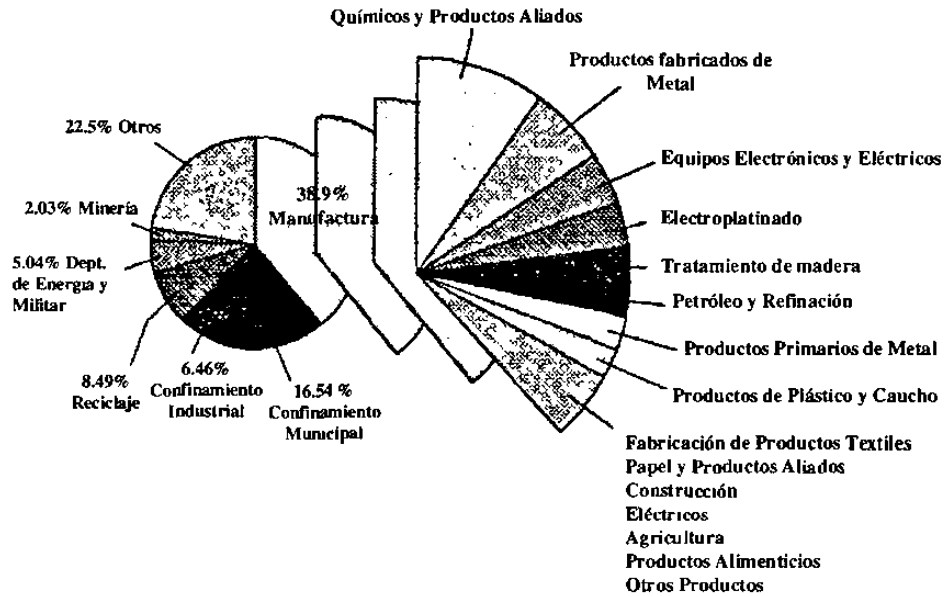


Figura I.4. Tipos de residuos generados en una sociedad industrial

En general, todos los residuos son clasificados como:

- 1) Residuos No Peligrosos ó
- 2) Residuos Peligrosos

Esta clasificación se da dependiendo de la cantidad generada, la concentración ó sus características químicas, físicas ó infecciosas, por qué [13]:

- a) contribuyen significativamente al incremento de mortalidad e incapacidad.
- b) Poseen un poder sustancial de peligro para la salud ó el ambiente cuando no son tratados apropiadamente, almacenados, transportados, dispuestos ó manejados.

En la figura I.5, se presentan los requisitos para clasificar a un residuo como peligroso en base al Acta de Recuperación y Conservación de los Recursos (RCRA), dirigida por la U.S. Agencia de Protección Ambiental (EPA).

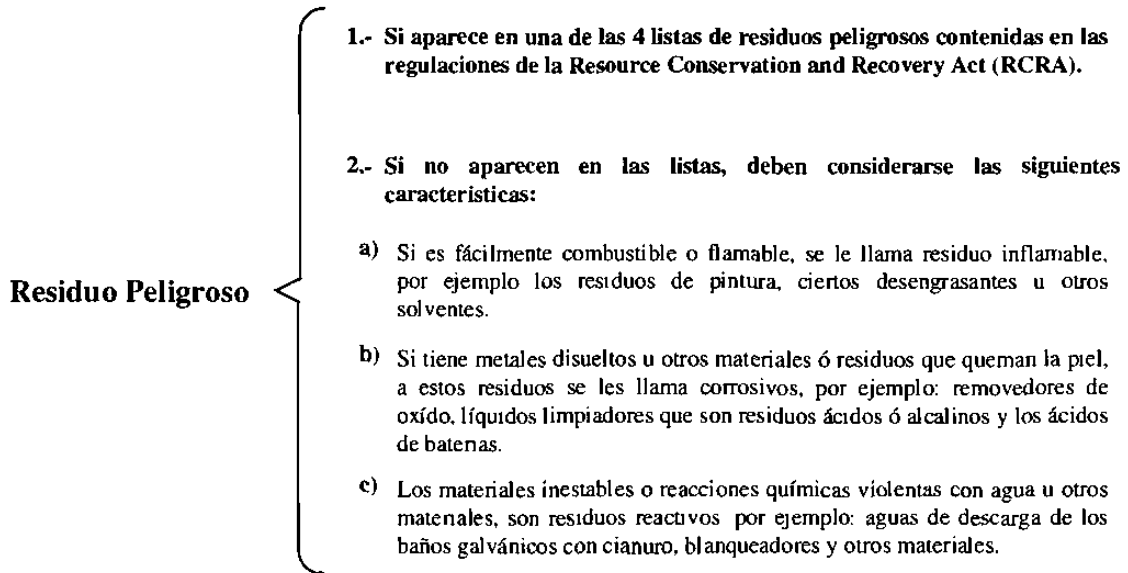


Figura I.5. Requisitos para clasificar a los residuos como peligrosos según la RCRA.

En la tabla I.3, se presentan algunos de los residuos peligrosos generados en los procesos industriales. [13]

Tabla I.3. Residuos peligrosos generados en algunos procesos industriales

Ramo Industrial	Tipo de residuos peligrosos generados
Construcción, limpieza y mantenimiento	Acidos/Bases, Solventes
Manufactura de productos químicos	Acidos/Bases, desechos con cianuro, metales pesados/inorgánicos, residuos inflamables, reactivos, solventes
Agentes de limpieza y cosmeticos	Acidos/Bases, solventes, pesticidas, metales pesados/inorgánicos, residuos inflamables
Construcción	Acidos/Bases, residuos inflamables, solventes
Reparación de equipo	Acidos/Bases, residuos inflamables, solventes
Formulaciones	Acidos/Bases, desechos con cianuro, metales pesados/inorgánicos, residuos inflamables, pesticidas, reactivos, solventes
Servicios funerales	Solventes, formaldeído
Manufactura y refinamiento de muebles de madera	Residuos inflamables, solventes
Laboratorios	Acidos/Bases, metales pesados/inorgánicos, residuos inflamables, reactivos, solventes
Lavanderías y tintorerías	Residuos de la filtración y solventes

Ramo Industrial	Tipo de residuos peligrosos generados
Manufactura de metales	Acidos/Bases, residuos con cianuro, metales pesados/inorgánicos, residuos inflamables, reactivos, solventes
Textil, Plásticos y Pieles	Metales pesados/inorgánicos, solventes
Pesticidas y servicios de aplicación	Metales pesados/inorgánicos, solventes
Imprentas e industrias aliadas	Acidos/Bases, metales pesados/inorgánicos, tintas, lodos, solventes
Mantenimiento de la madera	Agentes conservadores

I.1.4.1. Reciclaje de residuos industriales

Hoy en día, el reciclaje se considera como una estrategia para el manejo de residuos y es uno de los métodos preferidos ambientalmente [14].

En la figura I.6, se presentan el reciclaje de residuos industriales generados en dos diferentes etapas:

- (a) Reciclando los desechos generados durante el proceso de manufactura de los productos, y
- (b) Reciclando los residuos generados después de su aplicación o uso.

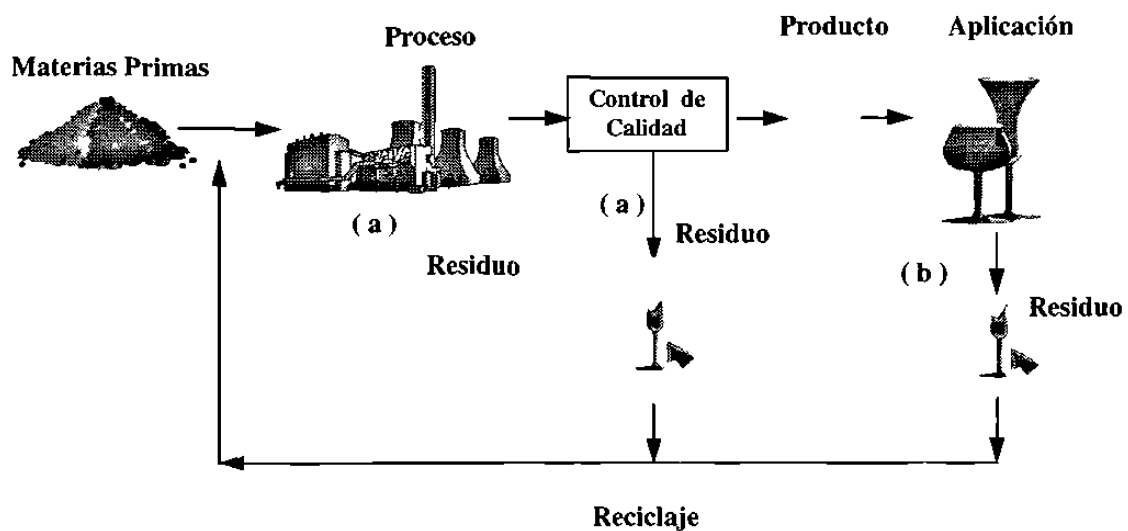


Figura I.6. Generación de residuos para ser reciclados.

En la figura I.7, tenemos algunos ejemplos de los residuos que son reciclados y como se identifican los productos cuando puede ser reciclados.

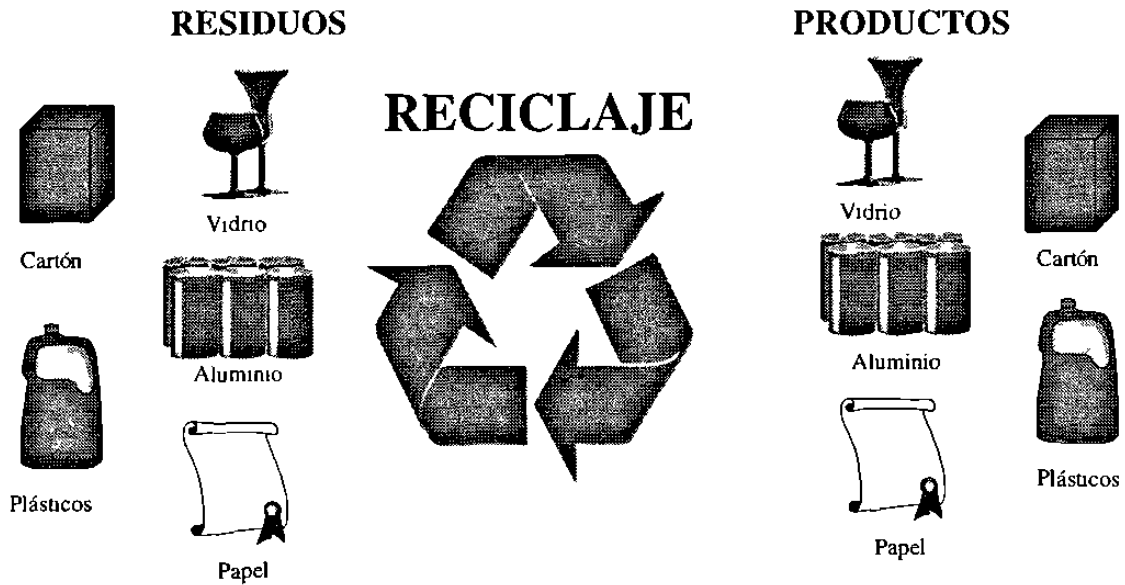


Figura I.7. Reciclaje de algunos residuos industriales

I.1.4.2. Reuso de residuos industriales

El reuso de residuos industriales, es una técnica que puede eliminar los costos de disposición, reducir los costos de materia prima y proveer utilidades por ser un residuo vendible, si el residuo es no peligroso. [15]

El reuso no se enfoca exclusivamente a un residuo que puede reutilizarse con el mismo objetivo inicial, si no que también se le llama reuso de residuos a aquellos residuos que son factibles de utilizarse en otro proceso, de manera que se genere un producto diferente del cual proviene el residuo y así tener ahorros en costos de disposición, conservación de recursos naturales, conservación de energía en los procesos y además ahorro de espacio en los rellenos sanitarios.

En la figura I.8, se presentan la dos maneras de reusar un residuo, la primera es la reutilización de los envases de los refrescos, y la segunda es el reuso de llantas como combustible en los procesos industriales.

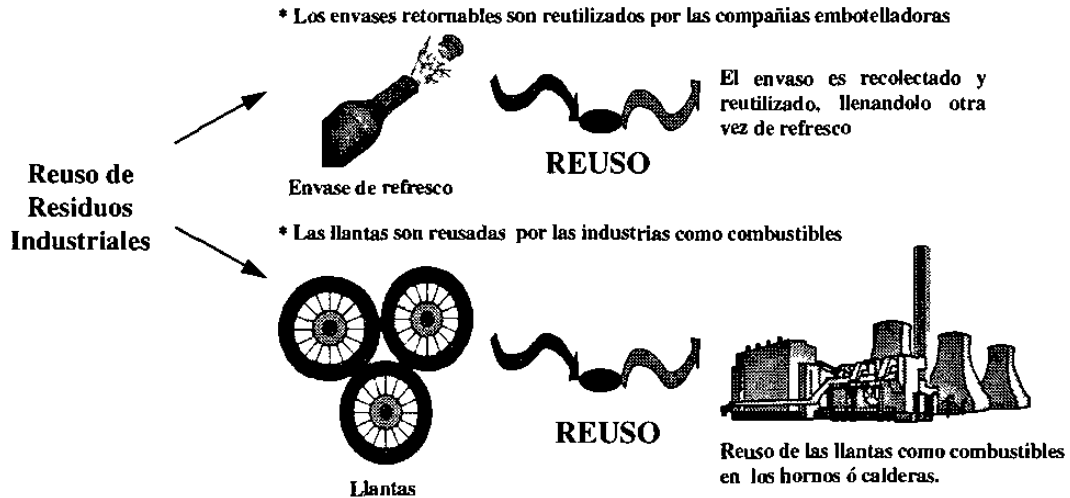


Figura I.8. Reuso de residuos industriales

I.1.5. Reglamentación Oficial Mexicana de Protección al Ambiente

La creación de la reglamentación oficial mexicana inicia hasta 1989, con la creación de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección an Medio Ambiente [16]. Anteriormente la reglamentación estaba dividida particularmente en diversas dependencias del ejecutivo federal [17], como:

- * SEDESOL: estaba formada por El Instituto Nacional de Ecología, La Procuraduría de Protección al Ambiente y La Dirección General de Zona Marítimo Terrestre.
- * SAGAR: constituída por La Subsecretaría Forestal y La Comisión Nacional del Agua.

La Reglamentación Oficial Mexicana, desde su creación hasta la fecha ha tenido varias modificaciones, las cuales se presentan en la figura I.9. [4]

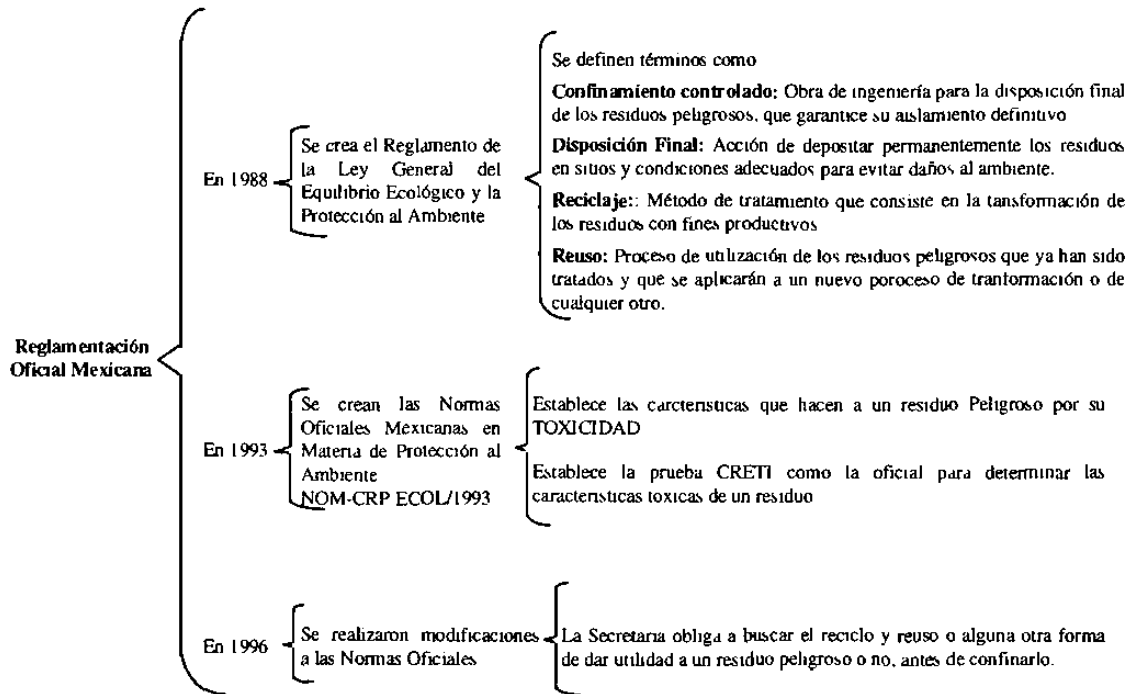


Figura I.9. Modificaciones de la Reglamentación Oficial Mexicana de Protección al Ambiente

Actualmente, el organismo encargado de promover y realizar acciones necesarias para la protección del medio ambiente y el aprovechamiento de los recursos naturales es la Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAP), creada por decreto presidencial, el 28 de noviembre de 1994. [17]

Los instrumentos jurídicos que le dan vida a la SEMARNAP son: La Ley Orgánica de la Administración Pública Federal; La Ley General del Equilibrio Ecológico y La Protección al Ambiente; Ley Forestal; Ley Federal de Caza; Ley de Pesca; Ley de Aguas Nacionales; Ley General de Bienes Nacionales; Reglamentos de cada una de ellas; así como Decretos, Acuerdos, Normas Oficiales Mexicanas, Circulares, Órdenes y demás disposiciones del presidente de México. [17]

En la figura I.10, se presenta el organigrama la delegación federal de la SEMARNAP y sus órganos desconcentrados.

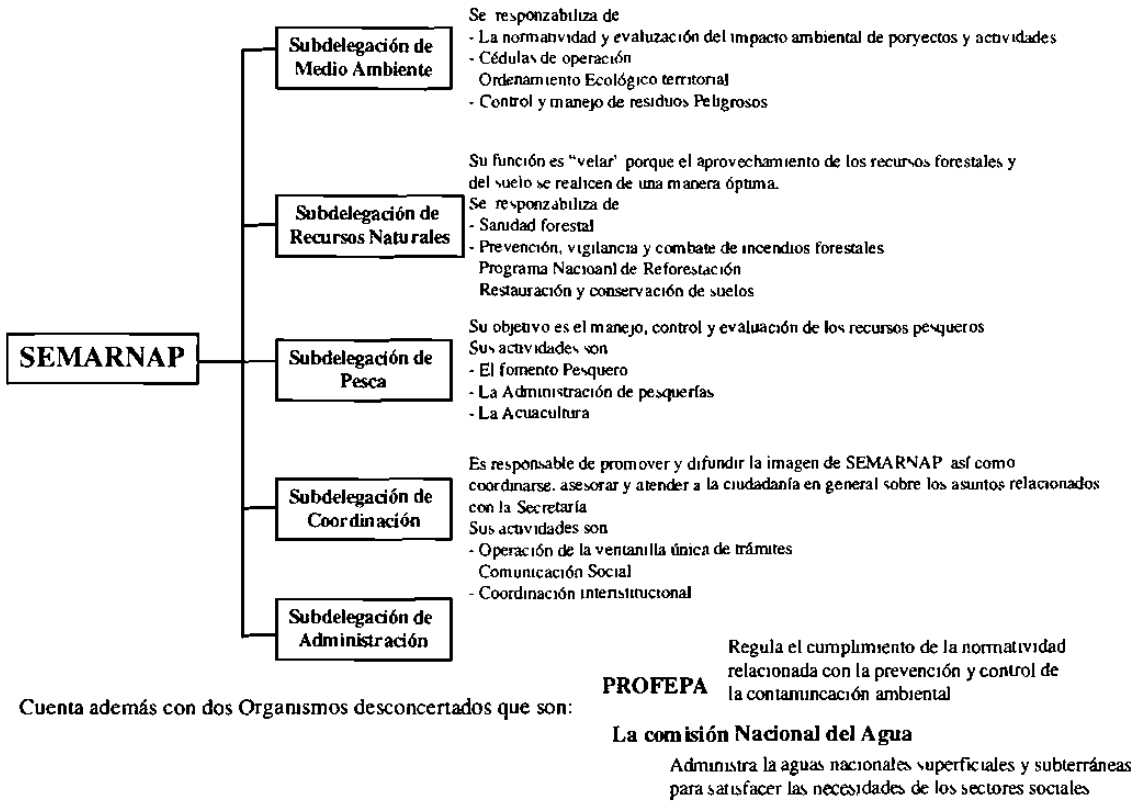


Figura I.10. Organigrama de la SEMARNAP

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

I.2. Residuos generados en la industria siderúrgica

Dentro de la industria siderúrgica, existen varios procesos para obtener el acero, generando varios tipos de residuos. Los procesos siderúrgicos más utilizados son:

Alto horno: este proceso utiliza como materias primas el mineral de fierro, coque y caliza, y generando como residuo principal la Escoria.

Horno Eléctrico de Arco (HEA): las materias primas que utiliza son: chatarra, mineral de fierro y grafito. El principal residuo generado en este proceso son los polvos HEA.

En el presente trabajo nos enfocaremos exclusivamente a los polvos generados en los Hornos Eléctricos de Arco.

1.2.1. Proceso de generación de los polvos de Horno de Arco Eléctrico (HEA)

Durante el proceso siderúrgico en Horno Eléctrico de Arco (a), las materias primas utilizadas son mineral de hierro y chatarra, estos materiales son llevados a un horno eléctrico de arco (HEA) para ser fundidos. Debido a las altas temperaturas, se generan vapores-gases, que son absorbidos por un extractor y llevados a una casa de bolsas (b), donde se condensan formando los polvos finos. Del total de la materia prima alimentada al horno eléctrico de arco, del 1.5 al 2% es convertida en polvos (c), ver figura I.11.

La composición química de los polvos es directamente asociada con la química de la carga de la materia prima utilizada. por ejemplo: si se incrementa la cantidad de acero galvanizado y cuerpos de automóviles en la chatarra alimentada al horno, aumenta el contenido de zinc.

Cuando la chatarra de acero galvanizado es fundida en el horno, muchos de los vapores de zinc se combinan con el hierro, dando como resultado una ferrita de zinc que es el componente principal de los polvos. [18]

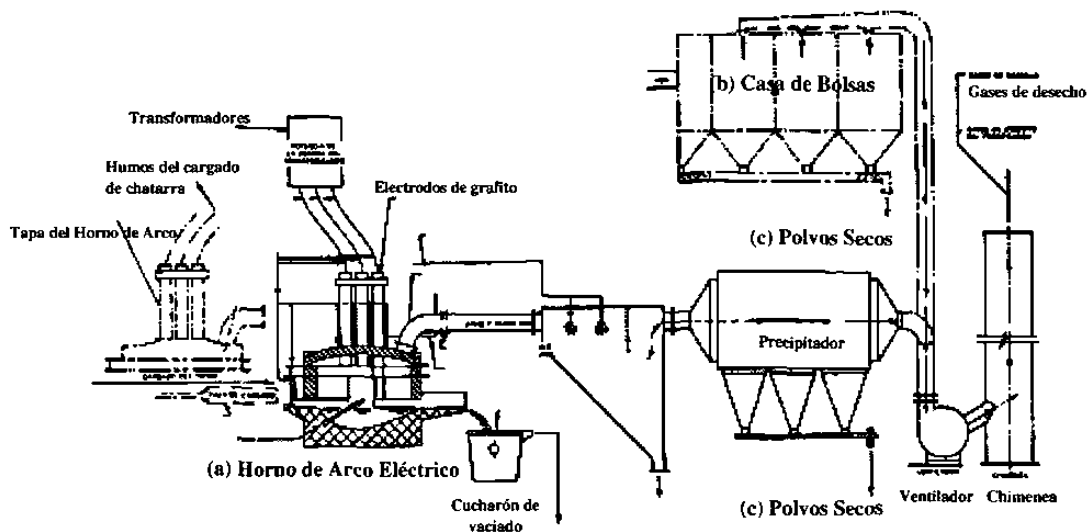


Figura I.11. Proceso de generación de los polvos en Hornos Eléctricos Arco (HEA).

I.2.2. Problemática actual de la generación de los polvos HEA

La generación de los polvos HEA es muy grande debido al crecimiento de las industrias siderúrgicas en el mundo, un ejemplo de ello es que tan solo en Estados Unidos y Canadá se disponen 650,000 toneladas métricas de polvos HEA por año. Esto es un grave problema sin resolver para la mayoría de las compañías acereras, por que los polvos HEA son considerado por el Acta de Recuperación y Conservación de Recursos (RCRA) como un residuo peligroso desde 1984, debido a que los polvos contienen metales pesados tales como plomo, zinc y cadmio y además son muy finos.[19]

I.2.3. Alternativas de tratamiento de los polvos HEA

Debido al grave problema de contaminación, en los últimos años se han desarrollado varias alternativas de disposición de residuos industriales, algunas de estas alternativas están enfocadas a el tratamiento de los polvos HEA. Hasta hoy en día, se tienen métodos ya patentados para el reciclaje de dichos polvos y existen además proyectos propuestos para realizar la recuperación, el reciclaje y el reuso de los polvos HEA. A continuación se presentan los métodos y proyectos:

Tabla I.4. Alternativas de disposición de los polvos HEA

Año	Alternativas de disposición
1995	La compañía Consolides Materials Brokers [18], desarrolló una tecnología que consiste en separar los polvos en dos corrientes, una corriente formada por residuos no peligrosos que es utilizada en la producción de ladrillos y la otra corriente que contiene los metales pesados, es utilizada en la producción de zinc metálico.
1995	Samuel M. Smith [19], propuso un posible método de reciclaje de los polvos de horno, que consiste en utilizar las propiedades magnéticas de la ferrita de zinc, con el fin de crear un proceso altamente tecnológico que separe los polvos de horno en dos corrientes, una rica en hierro y la otra rica en zinc, de tal manera que la primera sea reciclada en el proceso de aceración y la segunda que se utilice en la producción de zinc.
Enero '96	El Centro de Prevención de Contaminación de Recursos de la Pacific NW [20], propuso un proyecto que consiste en utilizar un método en el que se utiliza hidrógeno como agente reductor, esto se estableció bajo experimento de laboratorio. Los productos son fierro esponje bajo en zinc, cadmio y plomo y esto permite su reciclaje, además la no toxicidad asegura su disposición como una alternativa del reciclaje.
Mayo '96	El Centro de Prevención de Contaminación de Recursos de la Pacific NW [21], propuso otro proyecto de reciclaje de polvos HEA. La finalidad de este proyecto fue evaluar la eficiencia de una nueva tecnología para producir vidrio, llamada Glassification. Este proceso consiste en la generación de productos no lixiviables preparados con polvos HEA.
Diciembre 1996	La compañía Drinkard Metalox, Inc. [22], desarrollo la única tecnología para tratar a los polvos HEA, obteniendo productos vendibles y deseables. La tecnología esta basada en la oxidación y digestión de los polvos HEA en ácido, seguido de una serie de pasos para aislar y recuperar los componentes individualmente. Esta tecnología genera grandes ahorros de energía por no utilizar horno de alta temperatura y ademas tiene la ventaja de no generar residuos que requieran una disposición . Los productos obtenidos son reactivos de Calcio, Magnesio y otros constituyentes de los polvos HEA.

I.3. El proceso cementero como una opción de reuso de residuos

El proceso cementero es una alternativa versátil para el manejo de una gran cantidad de residuos peligrosos y no peligrosos[23]. Esta ventaja se la da, las altas temperaturas utilizadas en el proceso de calcinación (1450°C) y además que es un sistema cerrado. Comparando el proceso cementero con los incineradores, tiene ventaja el proceso cementero por que los incineradores trabajan aproximadamente a 1370°C y generan cenizas que posteriormente deben ser confinadas y en el proceso cementero las cenizas, se incorporan al clinker del cemento.

I.3.1. Descripción del proceso cemento y concreto

Las materias primas utilizadas para producir el clinker de cemento portland son: óxidos de calcio, aluminio, silicio y fierro proporcionados por Caliza (CaO), Arcilla (Al₂O₃, SiO₂) y Mineral de fierro (Fe₂O₃), dosificados en una proporción de 80%, 19% y 1% respectivamente. Los materiales son mezclados, molidos a una granulometría específica y alimentados al horno. A la mezcla de materias primas se le conoce como Harina Cruda.

En la figura I.12, se muestra un diagrama esquemático del proceso de fabricación de cemento y la obtención del concreto.

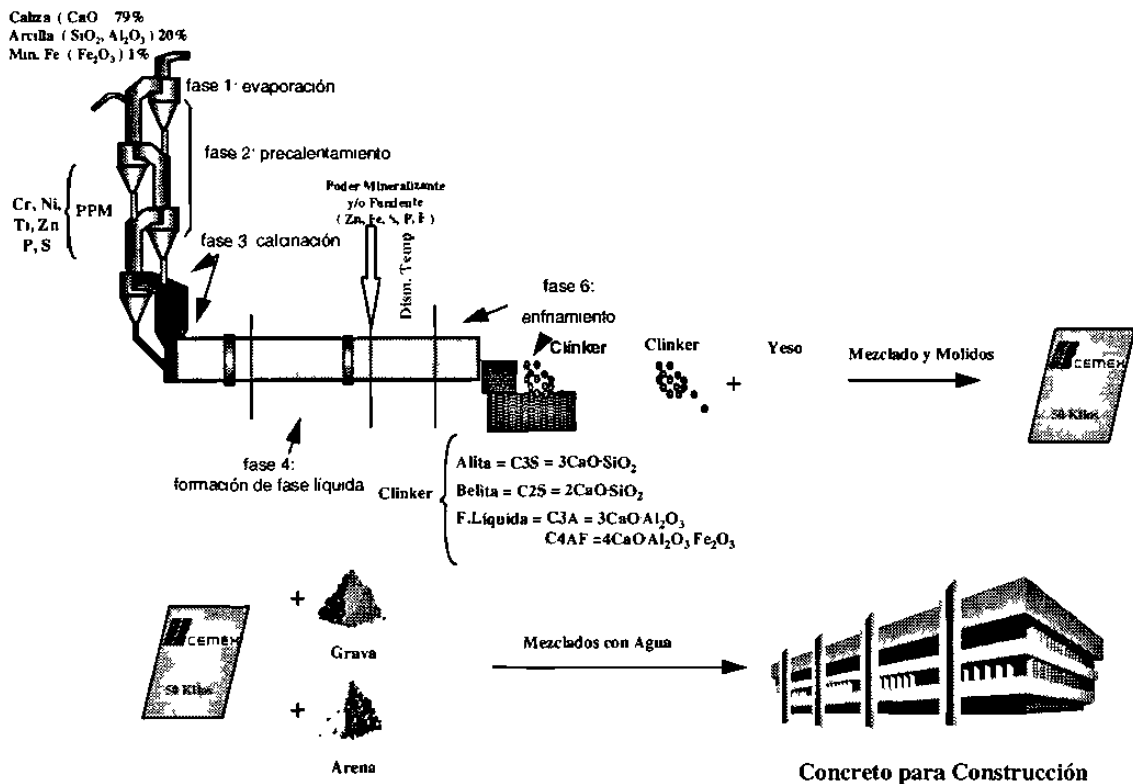
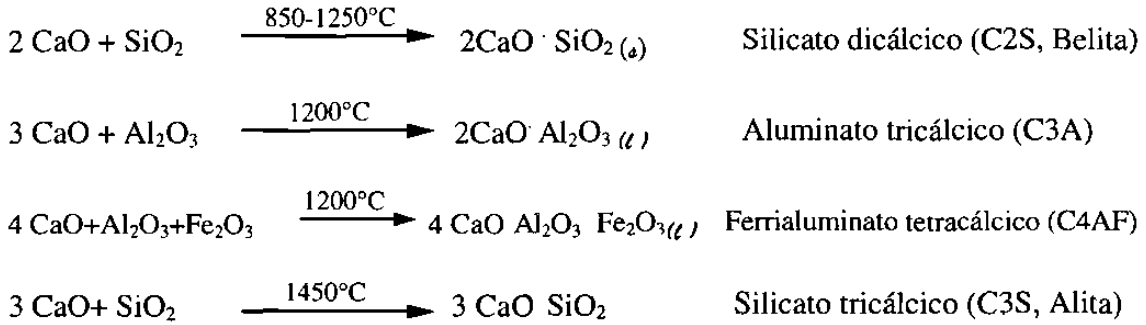


Figura I.12. Descripción del proceso de cemento y concreto

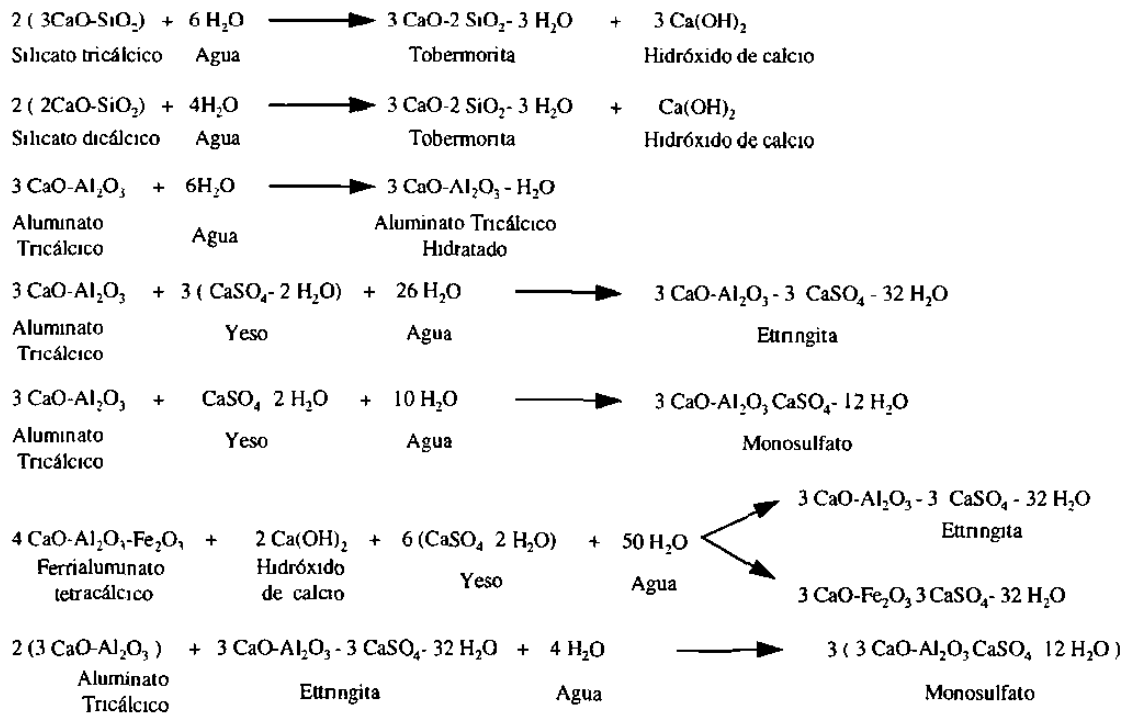
Durante la etapa de calcinación de la harina cruda en el horno rotatorio, ocurren las siguientes reacciones:



La temperatura de formación de la fase líquida, depende de las mezclas eutécticas, que se ven afectadas por los constituyentes menores (trazas).

Una vez producido el clinker, se mezcla con yeso y es molido para obtener lo que se conoce como cemento. El cemento es un producto fino que al contacto con el agua, reacciona químicamente y endurece hasta formar un material duro de aspecto similar al de una roca. Si el cemento además de combinarse con agua, se le agrega grava ó arena, se forma el concreto.

Las reacciones que ocurren en la hidratación del cemento Portland, se presentan a continuación [24]:



Dentro del horno cementero, existe una fase importante, que es conocida como el Ciclo de Volátiles, esto se da por las temperaturas que se manejan en el horno.

Algunos compuestos menores de la harina cruda y combustible, como Na, K, Cl, S, F, Pb, Zn, Tl, V, etc., se evaporan a temperaturas como las de la zona de calcinación y condensan en el precalentador. Esta continua evaporación y condensación en el horno, da como resultado un aumento en la circulación interna del horno, hasta que el sistema llega al equilibrio [25,26], cuando esto sucede, los vapores abandonan el sistema de dos maneras: a) una parte con los gases de combustión y b) otra parte se incorpora al clinker.

En la figura I.13, se presenta el ciclo de volátiles en el horno cementero, ejemplificando con algunos de los elementos volátiles y los compuestos que forman.

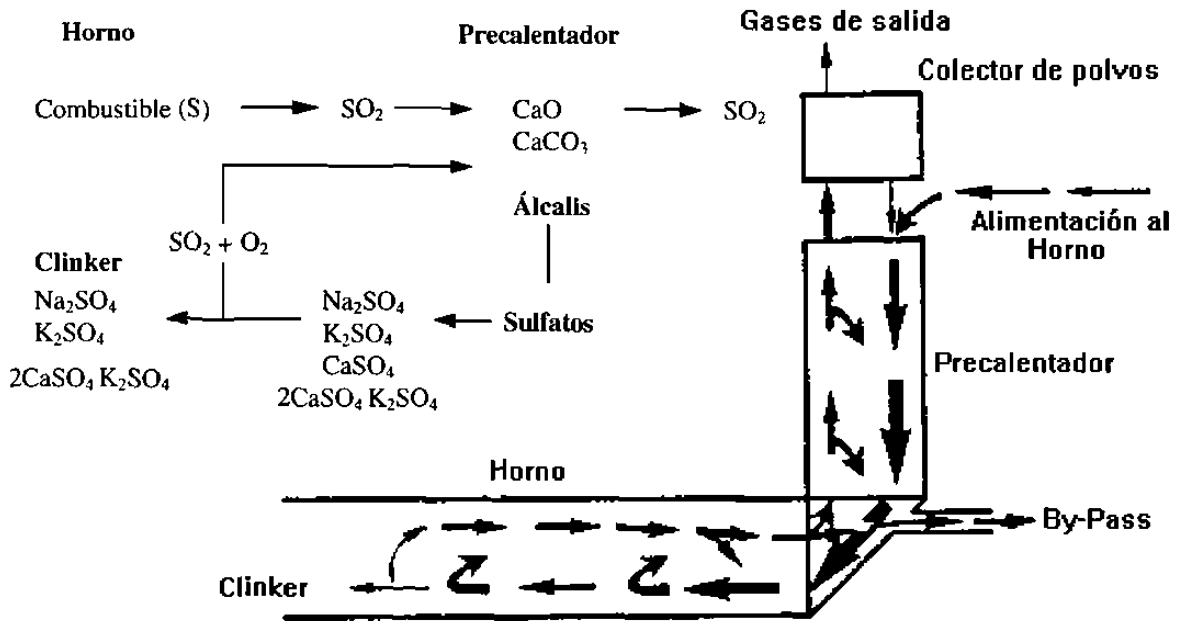


Figura I.13. Ciclo de volátiles dentro del horno cementero

En la tabla I.5, se muestran los puntos de fusión y ebullición de algunos de los compuestos que se forman en el horno cementero dentro del ciclo de volátiles.

Tabla I.5. Punto de fusión y ebullición de algunos compuestos

Compuesto	Punto de Fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
Cloruro de potasio (KCl)	790	1407
Cloruro de sodio (NaCl)	800	1465
Sulfato de sodio (Na ₂ SO ₄)	884	1500
Oxido de plomo (PbO)	890	1472

De acuerdo con la descripción anterior del proceso cementero, se puede decir que es una opción de reuso de residuos orgánicos e inorgánicos, peligrosos y no peligrosos.

En la figura I.14, se presentan algunos residuos industriales que se pueden manejar en la industria cementera.

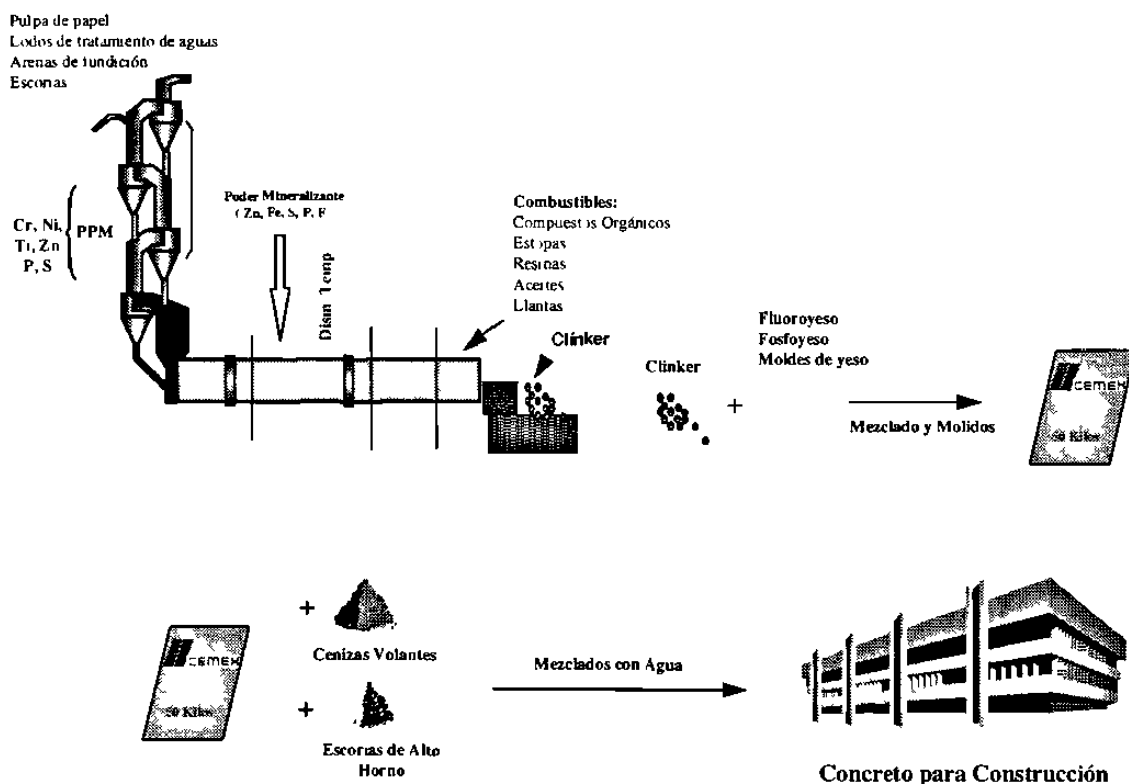


Figura I.14. Residuos industriales que se pueden reusar en la industria cementera

I.3.2. Materias Primas Tradicionales y Alternas

Las materias primas tradicionales (caliza, arcilla y mineral de fierro), utilizadas en la producción de cemento, frecuentemente contienen pequeñas cantidades (trazas) de elementos como sodio (Na), potasio (K), cloro (Cl) , azufre (S) y metales pesados como plomo (Pb), cadmio (Cd), cromo (Cr) y arsénico (As) , entre otros.

En la tabla I.6, se presentan algunos de los elementos traza, contenidos en las materias primas tradicionales [12].

Tabla I.6. Elementos traza presentes en las materias primas tradicionales

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

Además de las materias primas tradicionales (caliza, arcilla y mineral de Fierro), existen otros materiales capaces de aportar el CaO, Al₂O₃, SiO₂ y Fe₂O₃, necesarios para la formación de clínker, a los que se conocen como materias primas alternas, que por lo general son residuos de procesos industriales que en su composición química, contienen Ca, Si, Al y Fe en diferentes formas mineralógicas y además tienen metales pesados como los contenidos en las materias primas tradicionales.

Esta ventaja del proceso cementero de poder utilizar este tipo de materiales, ha sido aprovechada por varios países manejándola como una Tecnología Limpia para el tratamiento de los residuos, y a su vez, el uso de este tipo de materiales, ha generado grandes ahorros en costos de materia prima [28]. Un ejemplo de ello, es el caso de la planta cementera Kamloops de la compañía Lafarge's, en Canadá, el beneficio que ha obtenido por utilizar materias primas alternas ha aumentado, de \$40 a \$60 Cdn/ton. Incluso esta compañía, se ha planteado como objetivo el sustituir hasta un 40% de sus materias primas tradicionales por materias primas alternas para el año 2000.

En la tabla I.7, se muestran algunos de los materiales que pueden ser utilizados como materias primas alternas y el ramo industrial que los general.

Tabla I.7. Residuos factibles de utilizarse en la industria cementera

Industria	Residuo	Oxido que aporta
Fundición	Arenas de fundición	SiO ₂
	Arenas de moldeo	SiO ₂
	Pedacería de corazones	SiO ₂
	Ceniza de horno	Fe ₂ O ₃
	Escoria	Fe ₂ O ₃
Automotriz	Arenas de corazones	SiO ₂
	Arenas de moldeo	SiO ₂
	Limadura de Fierro	Fe ₂ O ₃
Metalúrgica	Escoria	Fe ₂ O ₃
	Cascarilla de laminación	Fe ₂ O ₃
	Polvos de horno eléctrico de arco	Fe ₂ O ₃
	Finos de material	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.3.3. Mecanismos de inmovilización 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 [29].

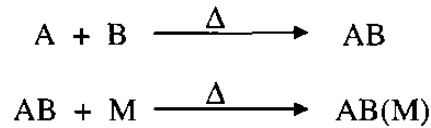
El mecanismo de inmovilización o fijación de residuos en la industria cementera, puede darse de dos maneras:

- 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

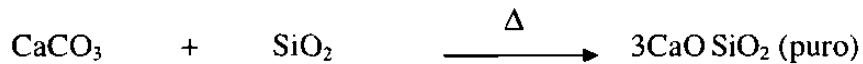
El proceso de inmovilización en el clínker, sugiere que el metal pesado, quedará atrapado en la estructura cristalina de los compuestos anhidros. Este mecanismo se representa de la siguiente manera [30]:



Donde:

- A = CaCO₃
- B = SiO₂
- AB = Matriz de clínker (3CaO SiO₂)
- M = Metal
- AB(M) = Inmovilización en estructura de silicatos (3CaO SiO₂ M)

Un ejemplo de esto, lo constituye el Silicato Tricálcico (C3S), que en estado puro tiene una estructura triclinica.

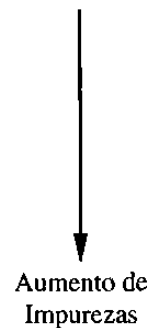


Pero conforme aumenta el grado de impurezas en su red cristalina, esta se ve modificada, cambiando a estructura monoclinica o trigonal. [30 - 34]

En la tabla I.8, se presentan las modificaciones de los parámetros de celda de la estructura cristalina del C3S, a medida que aumenta el contenido de impurezas. [35]

Tabla I.8. 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)

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

MECANISMOS DE FORMACIÓN DE SOLUCIONES SÓLIDAS

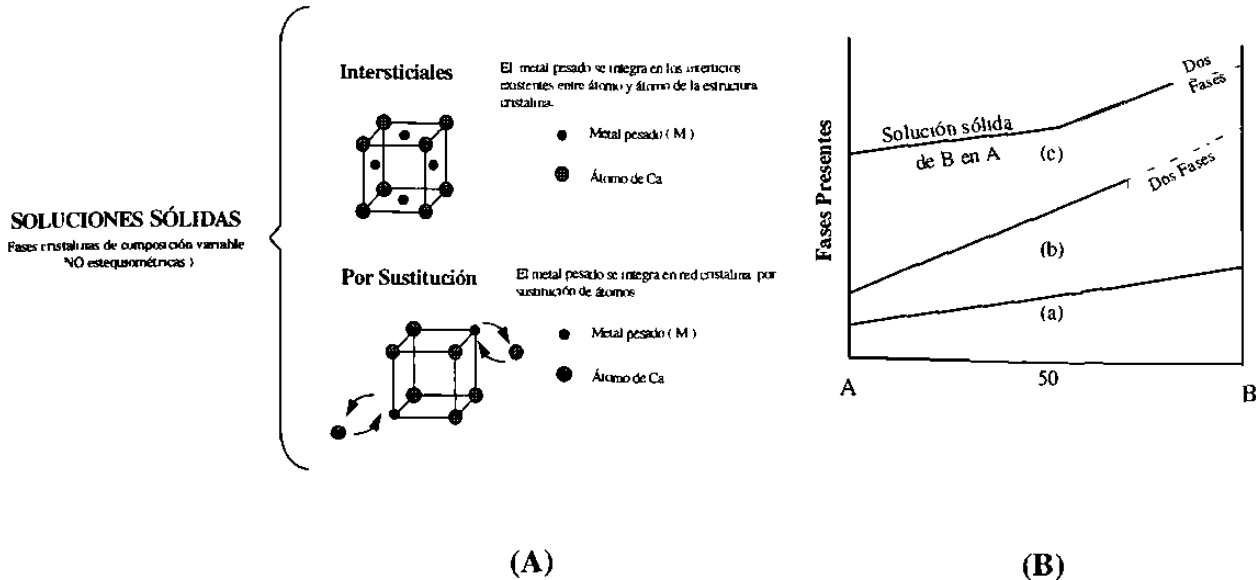
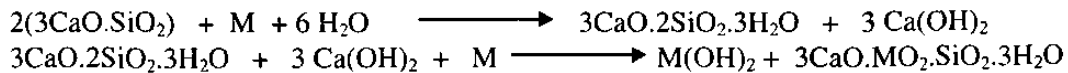


Figura I.15. (A) Mecanismos de formación de soluciones sólidas; (B) ejemplos de formación de soluciones sólidas, (a) continua, (b) con límite de B=70% y (c) con límite de B=80%.

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

3CaO.2SiO₂.3H₂O = 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 ser atrapado con el segundo mecanismo, que es la formación de los compuestos hidratados del cemento.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

- 1.- Diseñar una harina cruda utilizando los polvos de horno eléctrico de arco (HEA), para producir cemento Portland, que sea químicamente similar a una harina cruda preparada con materias primas tradicionales.

- 2.- Estudiar si es posible el reuso de los polvos HEA como sustitutos de mineral de fierro, en la fabricación de clinker de cemento Portland.

- 3.- Determinar si el cemento producido con polvos HEA, tiene propiedades similares a las del cemento Portland producido con mineral de fierro.

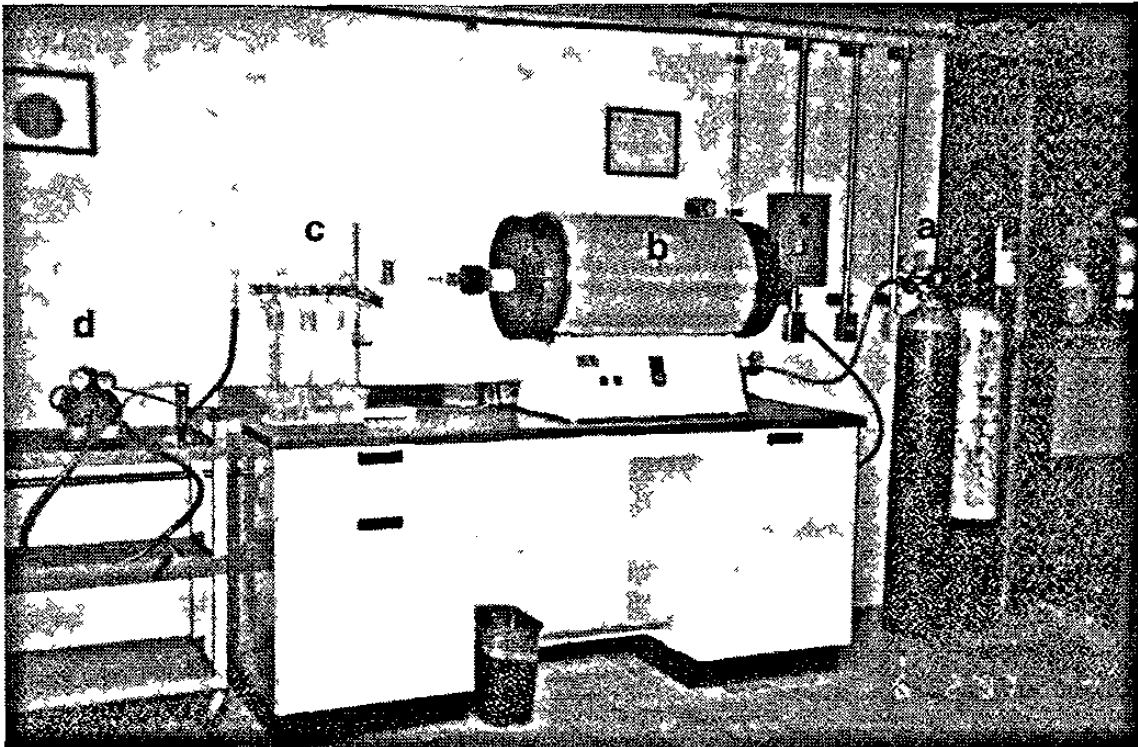
CAPÍTULO III

EXPERIMENTAL

CAPÍTULO III EXPERIMENTAL

III.1 Diseño y funcionamiento del equipo para simular el horno cementero

Para el desarrollo experimental del presente trabajo, se realizó el diseño de un equipo para simular el horno cementero en el laboratorio. Se escogió un horno tubular y se adaptó un tren de muestreo de gases, con el fin de capturar los gases y materia volátil. El equipo se presenta en la figura III.1.



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

- (a) Gases para control de atmósfera (Aire y Argón)
- (b) Horno tubular de alta temperatura marca Carbolite, modelo 4331 Lab-Instrumens
- (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 con y sin flujo de gas, con el fin de determinar la influencia del gas en la temperatura, utilizando para ello un termopar tipo "R". La calibración se realizó partiendo de 600°C hasta 1500°C, ya que la temperatura de reacción fué de 1450°C.

Por otro lado, debido a que al momento de realizar la sinterización de la harina cruda, se utilizó una canoa de platino de 12 cms. de longitud, fue necesario determinar el área efectiva de calentamiento (el diferencial de temperatura) dentro del horno.

Para esto se realizaron mediciones de temperatura partiendo del centro del horno (pulgada 24) hacia los extremos del horno, con espacio de una pulgada entre cada medición, esto se representa en la figura III.2.

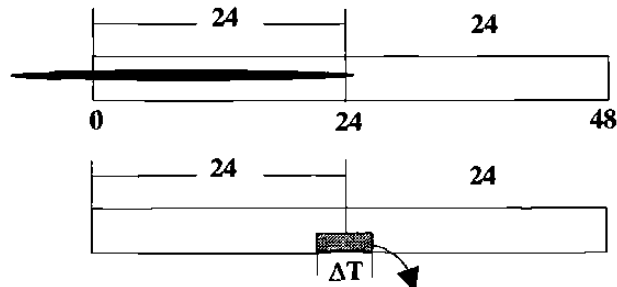


Figura III.2. Demostración de las mediciones de temperatura a lo largo del horno

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

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 clínker sinterizado en un horno batch (donde el procedimiento de sinterización estaba ya establecido).

III.2. Metodología de caracterización de materias primas y residuo

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

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

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

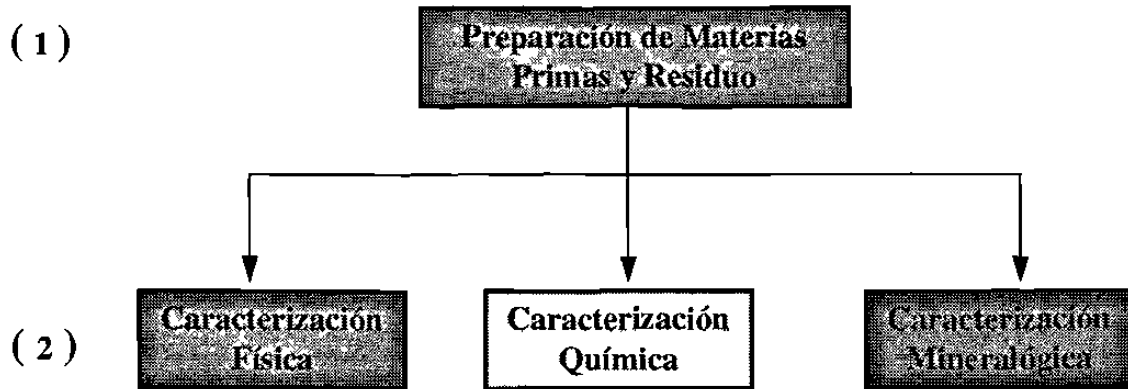


Figura III.3. Metodología de caracterización de materias primas y residuo

(1) Preparación de Materias Primas y residuo

La preparación de materias primas y residuo, incluye las operaciones de trituración, secado, cuarteado y pulverizado. (Método 1, Ver detalles en el Anexo I).

(2) Caracterización de las materias primas y residuo

La caracterización se dividió en 3 fases que fueron:

Caracterización Física: esta etapa consta de la determinación del % de humedad (método 2), la densidad (método 3), peso volumétrico y prueba de molturabilidad (método 4), finura inicial en malla -200 y en malla -325, y finura final en malla -200 (método 14). Ver procedimientos en Anexo I.

Caracterización Química: para realizar el análisis químico de los materiales utilizados, se prepararon pastillas en polvo de Caliza y Pizarra (método 5), y pastillas de vidrio del Mineral de hierro y del Residuo (método 6).

El equipo utilizado para realizar los análisis químicos de los materiales es un Espectrómetro de Fluorescencia de rayos-X; Philips, modelo PW-1400.

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 por Espectroscopía de Plasma Inducido (ICP); Thermo Jarrell Ash, AtomScan 25.

En la figura III.4., se presenta el equipo de Espectroscopía de Plasma Inducido para el análisis de metales.



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

(3) Caracterización Mineralógica

La caracterización mineralógica se realizó por Difracción de rayos-X, colocando las muestras en un portamuestras de acero, y se analizaron en un Difractómetro Siemens D-5000 y en un Difractómetro Diano Corp. Modelo XRD8560 VS/4.

En la figura III.5., se presenta el equipo de Difracción de Rayos-X Siemens D-5000 utilizado.

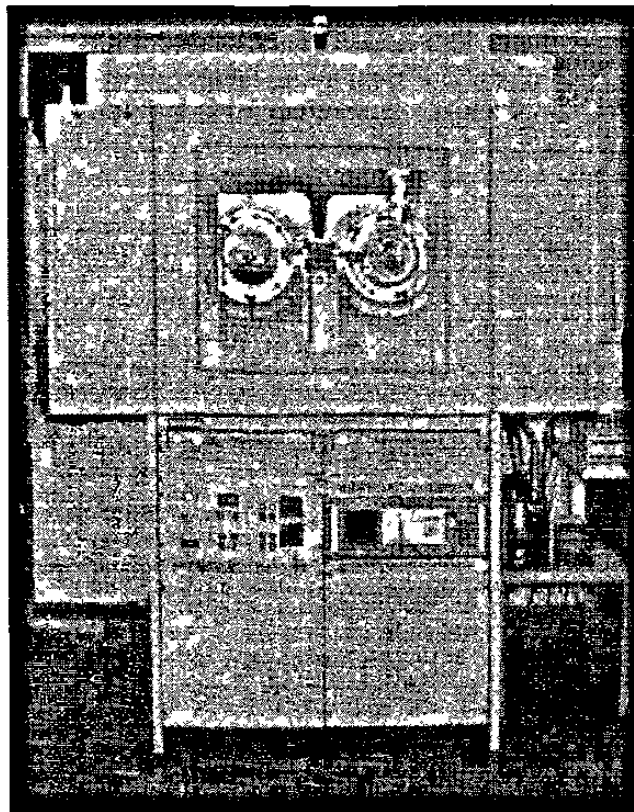


Figura III.5. Difractómetro de Rayos-X, Siemens D-5000

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 alterna (caliza, arcilla y residuo) tal, que los productos de reacción que se obtuvieran, fuesen lo más similar posible a los productos de la sinterización de una harina cruda tradicional (caliza, arcilla y mineral de hierro).

Para llevar a cabo esto, se tomó una harina cruda real como referencia (harina cruda tradicional) y se determinaron sus módulos de silicio, alúmina y el factor de saturación de cal (parámetros de operación). Después se sustituyó el mineral de hierro por el residuo industrial y se buscó que la mezcla igualara los módulos de la harina cruda tradicional.

Cabe señalar que la composición final de la harina cruda con residuo, es la *única* posible si lo que se desea es utilizar el residuos como sustituto del mineral de hierro.

Además debemos enfatizar que esta composición, representa la máxima cantidad posible de residuo que la mezcla puede asimilar, ya que al añadir mayor o menor cantidad de residuo, los módulos cambiarán y la mezcla será químicamente diferente.

Una vez que se obtuvo el diseño de la mezcla (harina cruda alterna), se procedió a sinterizar en el horno tubular. El procedimiento de esto se presenta en la figura III.6. Ver detalle en Anexo I.

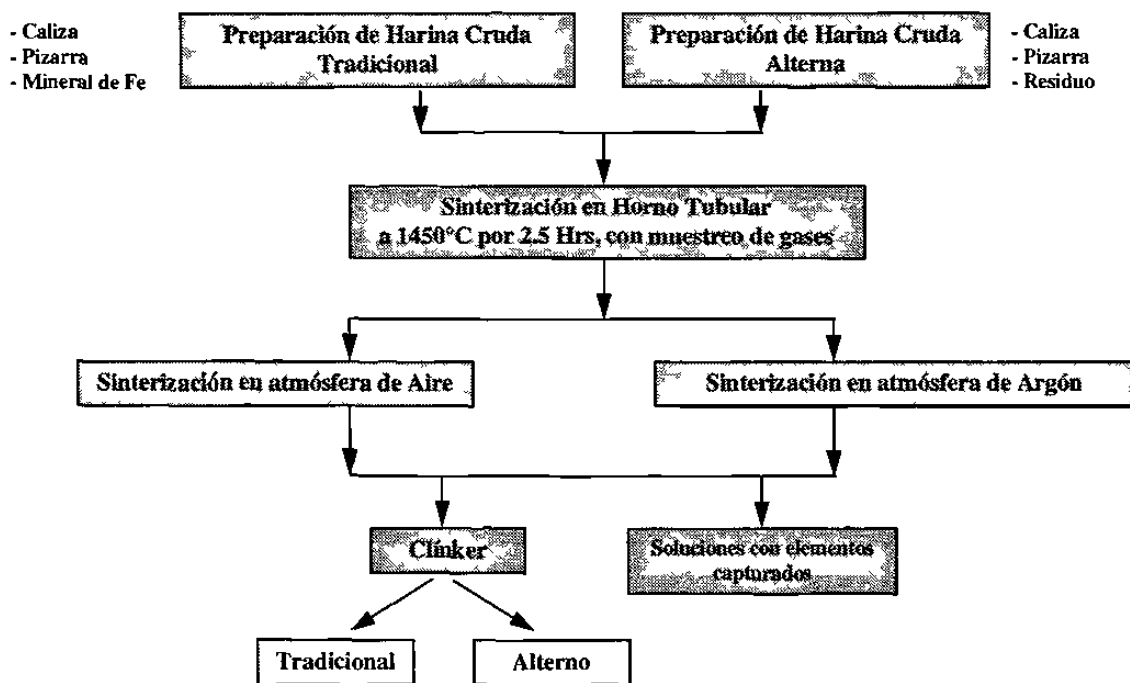


Figura III.6. Procedimiento de sinterización de harinas crudas tradicional y alterna

Por otro lado, con el fin de observar el efecto del tipo de enfriamiento aplicado a los clinker producidos, se aplicaron dos tipos de enfriamiento que se presentan en la figura III.7.

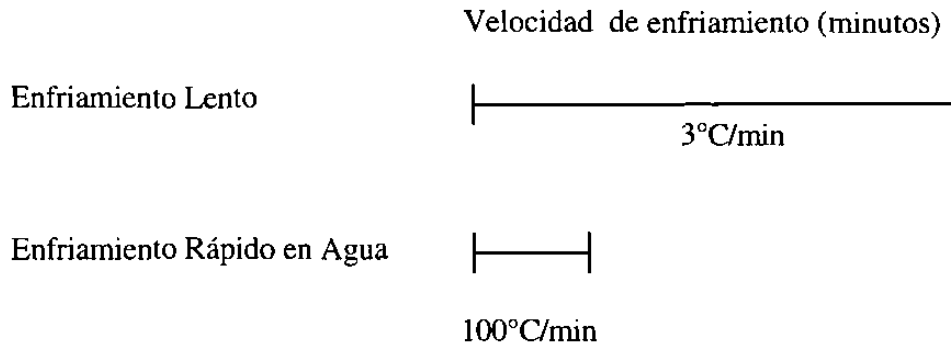


Figura III.7. Tipos de enfriamiento aplicados a los clinker tradicional y alterno producidos

III.4. Metodología de Evaluación de los Clínteres Tradicional y Alterno Producidos

La metodología utilizada para la evaluación del clínter tradicional y del clínter alterno producidos, se presenta de manera esquemática en la figura III.8.

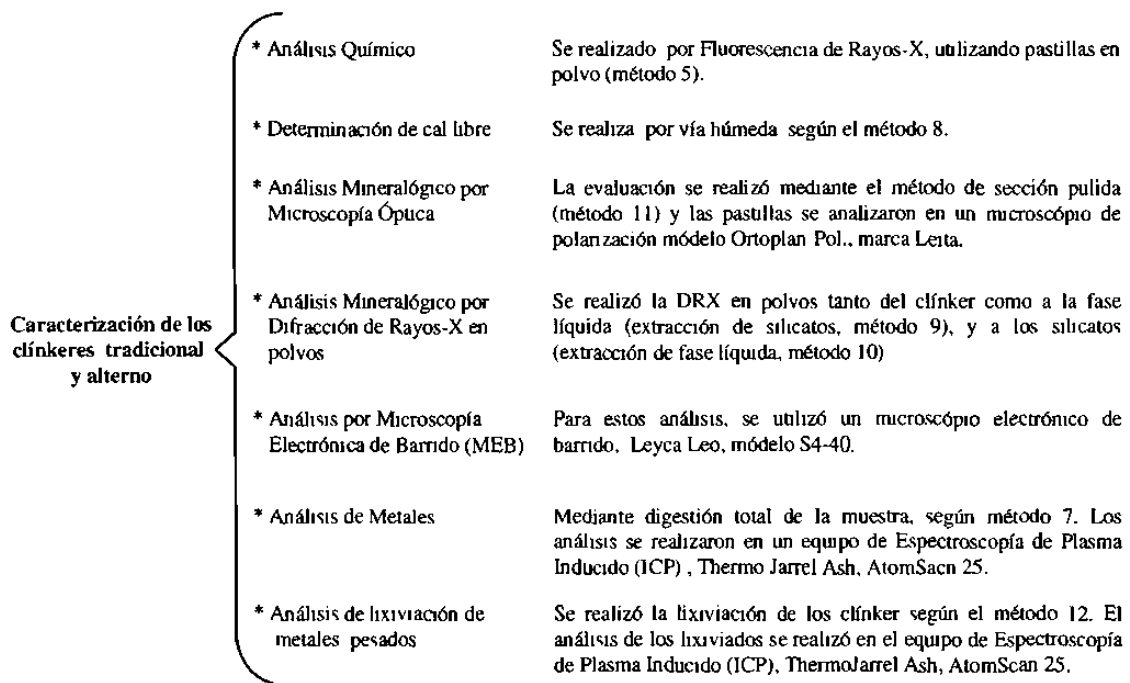


Figura III.8. Caracterización de los clinker tradicional y alterno producidos

III.5. Metodología de Caracterización del Cemento Producido apartir de los clinkeres tradicional y alterno

Una vez que se obtuvo el clinker a nivel laboratorio, se procedió a preparar una cantidad mayor (10 Kgs aproximadamente) en un horno semi-industrial, con el objetivo de determinar si son afectadas las propiedades físicas del cemento producido con clinker alterno comparado con el cemento producido con clinker tradicional.

Las propiedades físicas que se evaluaron fueron:

- a) determinación del yeso óptimo (método 13)
- b) las resistencias a la compresión a 24 hrs, 3,7 y 28 días
- c) los tiempos de fraguado inicial y final

Para llegar a esto, el procedimiento que se siguió se presenta en la figura III.9.

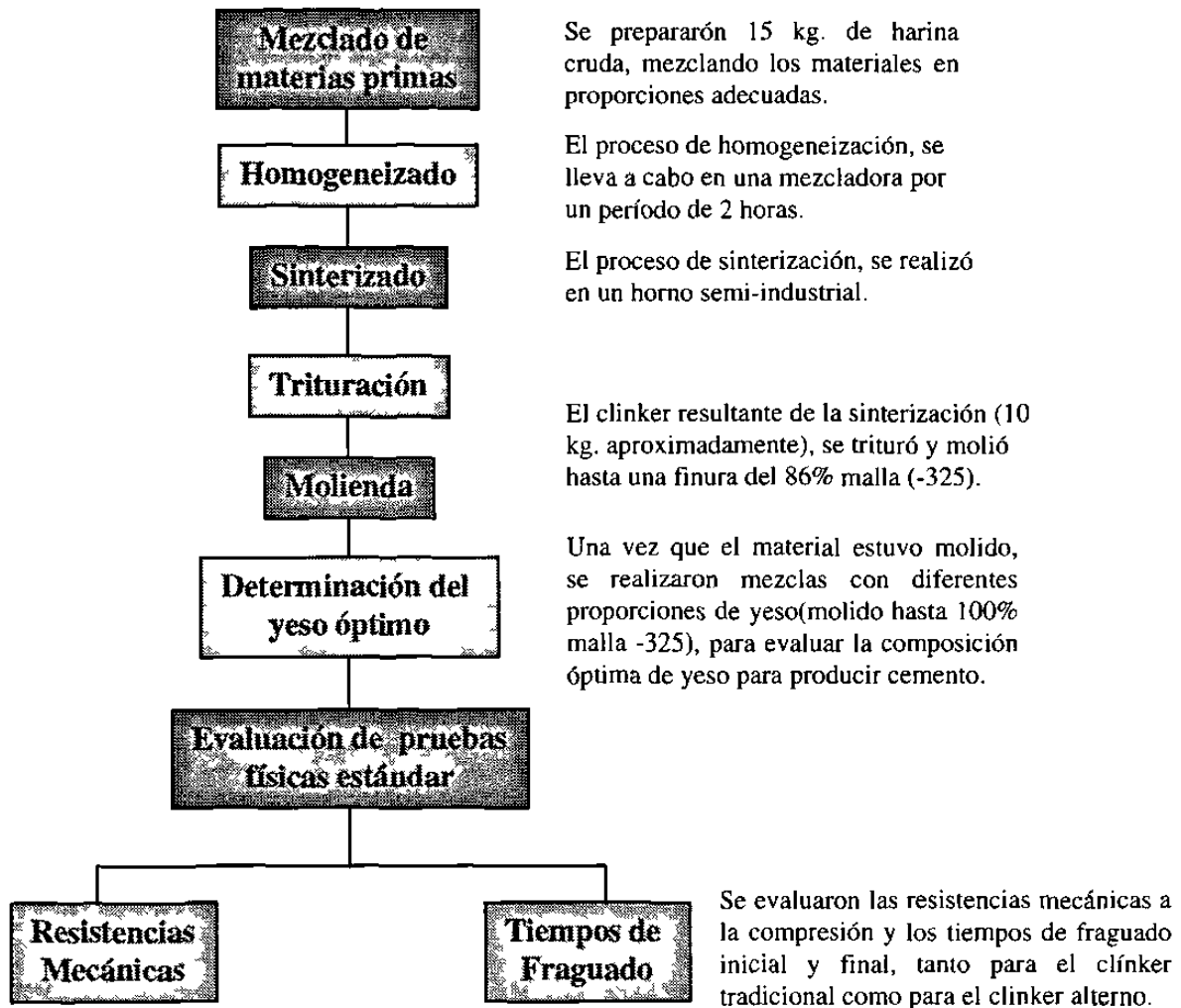


Figura III.9. Metodología de caracterización del cemento producido.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

IV.1. Resultados de la calibración y parámetros de operación del horno tubular con muestreo de gases

Los resultados obtenidos de la calibración del horno tubular con y sin flujo de gas, así como las gráficas de calibración, se presentan en la tabla IV.1 y en la figura IV.1, respectivamente.

Tabla IV.1. Datos obtenidos de la curva calibración del horno

$T_{\text{cont}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{real}} (^{\circ}\text{C})$ sin gas	$T_{\text{real}} (^{\circ}\text{C})$ con 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

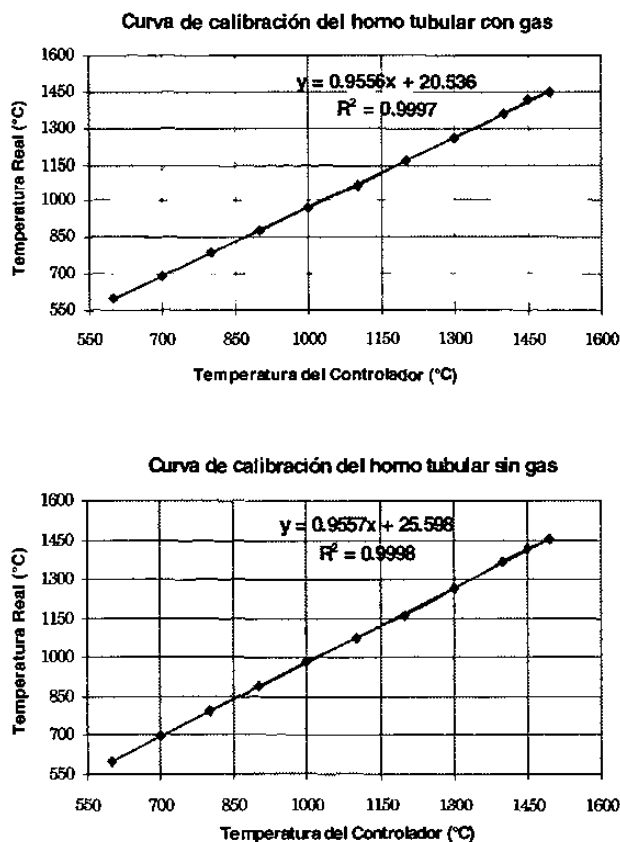


Figura IV.1. Curvas de calibración del horno tubular con y sin flujo de gas

Los resultados de las mediciones de temperatura, se presentan en la tabla IV.2. y en la figura IV.2. se muestra la curva de distribución de temperatura en el horno.

Tabla IV.2. Datos de distribución de temperaturas en el horno tubular

Longitud (pulgadas)	Temperatura a 1450°C	ΔTemp. 1450°C
19	1437.43	18.19
20	1448.14	7.48
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

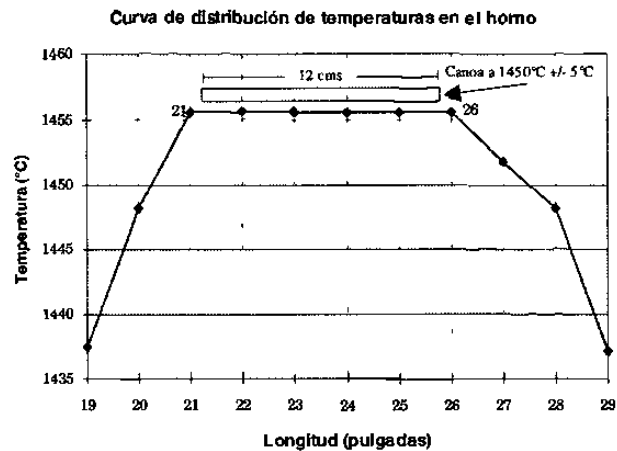


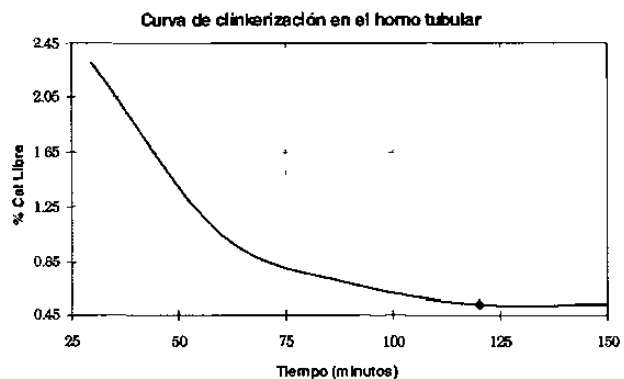
Figura IV.2. Curva de distribución de temperaturas en el horno

Con resultados de la tabla IV.2. y la figura IV.2., se mostró que la zona de temperatura constante es de 5 pulgadas (aproximadamente 12.7 cms.), esto aseguró que la canoa de platino estuvo a temperatura constante. Con lo que se aseguró que los experimentos se llevaron a cabo con una precisión de +/- 5°C.

Una vez obtenida la curva de calibración de temperaturas en el horno, se realizó la curva de clinkerización de harinas crudas en el horno tubular, mediante la determinación de cal libre hasta igualarla con la cal libre obtenida de una curva ya establecida de un horno batch. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla IV.3. y en la gráfica que se muestra en la figura IV.3.

Tabla IV.3. Datos de cales libres de la curva de clinkerización

Tiempo (mins.)	% Cal Libre Horno Tubular	(%) Cal Libre a igualar Horno Batch
30	2.3	===
60	1.05	===
90	0.69	===
120	0.53	0.53
150	0.53	===



◆ Tiempo de clinkerización en horno batch

Figura IV.3. Curva de clinkerización en el horno tubular

Con todos los resultados anteriores, se fijaron los parámetros de operación del horno para realizar los experimentos, dichos parámetros se presentan en la tabla IV.4.

Tabla IV.4. Parámetros de Operación del Horno Tubular para obtener Cx=0.53
(Flujo de gas y Rampas de enfriamiento)

Parámetros de Operación del Horno Tubular	
Flujo de entrada de gas	0.5 Lts/min
Flujo de salida del gas	0.2 Lts/min
Temperatura Inicial	100°C
Isoterma 950°C	55 minutos
Isoterma a 1450°C	150 minutos

IV.2. Análisis Químico, Físico y Mineralógico de las Materias Primas

Los resultados de los análisis químicos por Fluorescencia de Rayos-X, la caracterización física y los análisis mineralógicos por Difracción de Rayos-X, se presentan en la tabla IV.5.

Tabla IV.5. Análisis químico, físico y mineralógico de las materias primas

Composición Química	Caliza	Arcilla	Mineral de Hierro
SiO ₂	3.17	20.44	8.03
Al ₂ O ₃	0.78	5.49	2.27
Fe ₂ O ₃	0.29	2.40	53.97
CaO	51.87	36.61	19.58
MgO	1.34	0.80	3.97
SO ₃	0.085	1.790	4.98
Na ₂ O	0.010	0.220	0.59
K ₂ O	0.140	0.973	0.10
TiO ₂	N.D.	0.173	0.16
P ₂ O ₅	N.D.	0.110	0.19
Mn ₂ O ₃	N.D.	0.020	4.02
Pxlg.	41.88	30.30	0.01
TOTAL	99.56	99.33	97.87
Cl (ppm)	3.60	3.60	38.33
Caracterización Física	Caliza	Arcilla	Mineral de Hierro
% 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 _(I) Malla -200	67.50	66.80	52.10
% Fin _(F) Malla -200	80.90	80.00	86.30
% Fin _(M) Malla -325	11.33	9.93	6.40
Wi (KWh/ton)	12.47	15.23	26.43
Caracterización Mineralógica	Caliza	Arcilla	Mineral de Hierro
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)

El análisis químico está expresado en % P/P y referido en base seca

(I) Inicial, finura del materia como se recibe

(F) Final, finura objetivo

Los análisis de metales pesados por ICP de las materias primas, se presentan en la tabla IV.6., podemos notar que las materias primas por ser extraídas de la tierra, contienen pequeñas cantidades (ppm) de metales pesados.

Tabla IV.6. Metales pesados presentes en las materias primas

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	10216.5
Suma (ppm)	390.14	1276.86	25160.07
ToTal (%)	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.7.

Tabla IV.7. Suma de los análisis químicos completos

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, Físico y Mineralógico del Residuo

Análisis Químico: los resultados de la composición química del residuo se presenta en la tabla IV.8.

Tabla IV.8. Análisis Químico del Residuo

Composición Química	Polvos HEA (%)
SiO ₂	3.44
Al ₂ O ₃	0.81
Fe ₂ O ₃	38.28
CaO	4.54
MgO	3.63
SO ₃	0.860
Na ₂ O	2.300
K ₂ O	1.482
TiO ₂	0.105
P ₂ O ₅	0.180
MnO ₃	2.860
Pxlg.	14.00
SUMA	72.48
Cl ⁻ (ppm)	3299.06
TOTAL	72.81

El análisis químico está expresado en % P/P y está referido en base seca

En la tabla IV.8., se presenta el análisis químico de los óxidos realizado por FRX, excepto para el óxido de hierro (Fe₂O₃) que se determinó por el método gravimétrico y el óxido de sodio (Na₂O) y el óxido de potasio (K₂O) que se determinaron fotométricamente.

Para completar el análisis químico, se analizó el residuo por ICP, para determinar el contenido de metales. Los resultados se muestran en la tabla IV.9.

Tabla IV.9. Metales presentes en el Residuo

Elementos	Polyos HEA
Arsénico	33.75
Bario	364.20
Cromo	1211.90
Cobre	2350.20
Molibdeno	26.20
Niquel	185.00
Plomo	35314.30
Estroncio	75.30
Vanadio	56.50
Zinc	232220.10
Suma (ppm)	271837.45
Total (%)	27.18

Considerando el análisis químico presentado en la tabla IV.8, y el análisis de metales por ICP mostrado en la tabla IV.9, se tiene la suma de los compuestos y elementos contenidos en el residuo dando como resultado lo siguiente:

Análisis Químico por FRX = 72.81 %

Análisis de Metales por ICP = 27.18 %

Suma Total = 99.99 %

Análisis Mineralógico: se realizó por Difracción de Rayos-X, ver figura IV.4, y se obtuvieron los siguientes resultados:

Componentes Principales:

- ZnO (Zincita)
- ZnFe₂O₄ (Franklinita)

Componentes Secundarios:

- K Cl (Sylvita)
- Na₆Mg(SO₄)₄ (Vanthoffita)
- C (Carbón)

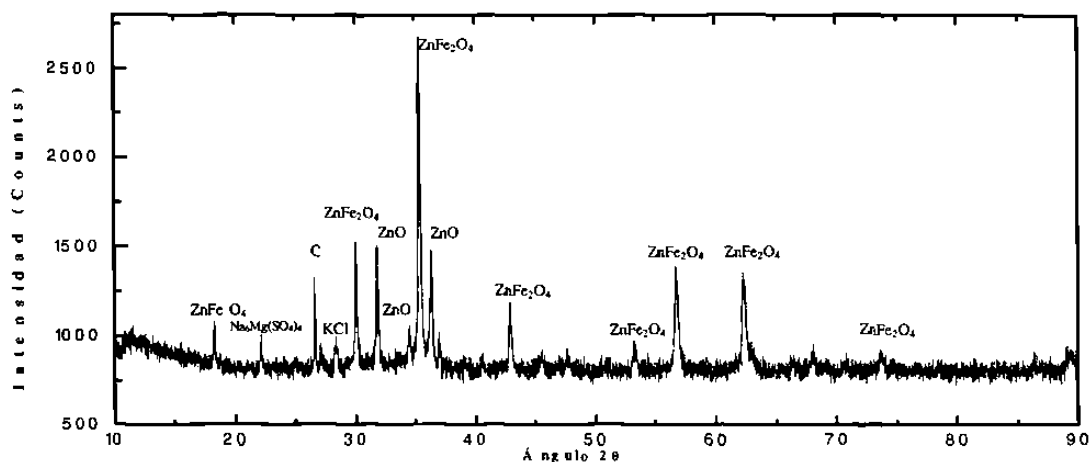


Figura IV.4. Análisis de difracción de rayos-x de los polvos HEA

Caracterización Física: se realizó la determinación del % de humedad, densidad, finura en malla-200 y malla -325 y determinación del peso volumétrico, los resultados se presentan en la tabla IV.3.3.

Tabla IV.10. Caracterización Física del Residuo

Caracterización Física	Polvos HEA
% Humedad @ 105°C	0.70
Densidad (g/ml)	3.95
Peso Volumétrico (g/ml)	1.13
% Finura en Malla - 200	83.24
% Finura en Malla - 325	81.20

IV.4. Resultados de la Caracterización Química de la Harina Cruda

Con los resultados anteriores, se diseñaron dos harinas crudas, una llamada harina cruda tradicional, y otra llamada harina cruda alterna, de manera tal que los módulos de control (factor de saturación de cal "FSC", módulo de sílice "MS" y el módulo de alúmina "MA") fueran iguales.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla IV.11. y se muestran gráficamente en la figura IV.5.

Tabla IV.11. Módulos de Control de las Harinas Crudas

	Harina Cruda Tradicional	Harina Cruda Alterna
Dosificación (% P/P)		
Caliza	38.85	38.79
Arcilla	60.67	60.54
Min de Hierro	0.47	
Polvos HEA		0.67
Análisis Químico		
SiO ₂	13.76	13.47
Al ₂ O ₃	3.67	3.55
Fe ₂ O ₃	1.64	1.66
CaO	41.77	41.85
MgO	0.93	0.96
SO ₃	1.19	1.23
Na ₂ O	0.28	0.28
K ₂ O	0.71	0.72
TiO ₂	0.13	0.12
P ₂ O ₅	0.09	0.09
MnO ₃	0.01	0.02
Pxlg	35.55	35.65
Suma	99.71	99.58
Módulos de Control		
FSC	95	97
MS	2.60	2.59
MA	2.25	2.15
Módulos Objetivo		
FSC	97	
MS	2.50	
MA	2.00	

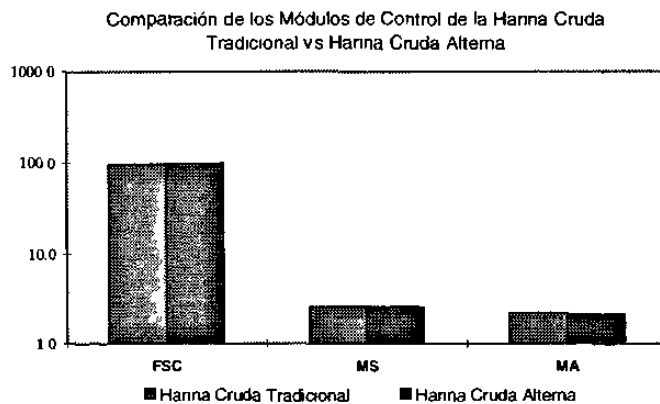


Figura IV.5. Comparación de los módulos de control de la harina cruda tradicional vs harina cruda alterna

Cuando se sustituye el mineral de hierro que aporta Fe_2O_3 , por el residuo (polvos HEA) que aporta $ZnFe_2O_4$, cambia el contenido de metales que aportan a la harina cruda, pero el contenido de hierro permanece constante. En la figura IV.6. se presenta una gráfica comparativa del contenido de elementos en el mineral de hierro y el residuo.

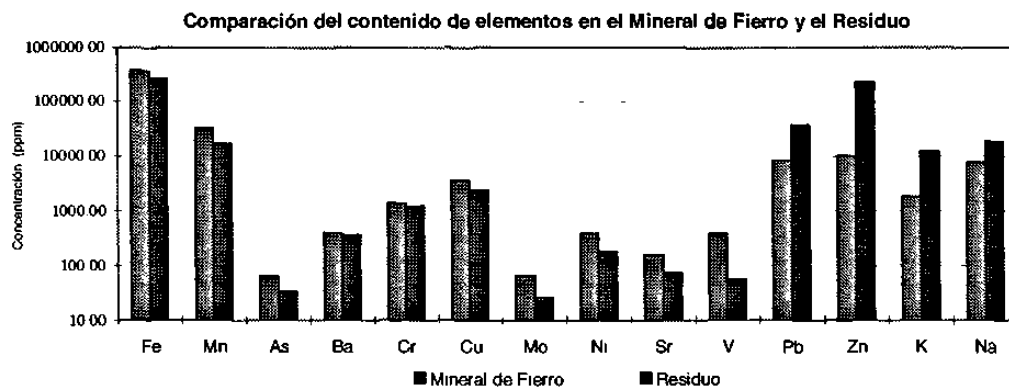


Figura IV.6. Comparación del contenido de elementos en el Mineral de Hierro y el Residuo

De acuerdo con la gráfica anterior, se puede observar que el residuo contiene mayor cantidad de metales. Sin embargo, en base al diseño de harinas crudas y el proporcionamiento utilizado, la diferencia en el contenido de metales entre la harina cruda tradicional y la harina cruda alterna, no es tan crítica. Esto se presentan en la tabla IV.12. y en la figura IV.7.

Tabla IV.12 Contenido de metales en las harinas crudas tradicional y alterna

Elementos	Harina Cruda Tradicional	Harina Cruda Alterna
Fierro	12090.50	11299.40
Manganeso	269.50	236.70
Estroncio	687.83	688.68
Plomo	50.30	212.55
Zinc	114.60	1334.30
Sodio	197.75	304.80
Potasio	2108.60	2411.30

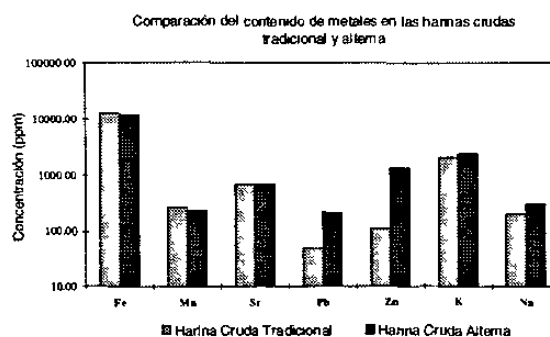


Figura IV.7. Comparación del contenido de elementos en la harina cruda tradicional vs harina cruda alterna

IV.5. Evaluación Química del Clinker Producido

La evaluación del clinker producido se realizó por Fluorescencia de Rayos-X, Microscopía Óptica, Difracción de Rayos-X, Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de plasma.

IV.5.1. Análisis Químico por FRX

Los resultados de los análisis químicos de los clinkeres obtenidos de harina cruda tradicional (*clinker tradicional*) y harina cruda alterna (*clinker alterno*), en las dos diferentes atmósferas de argón y aire, se presentan en la tabla IV.13. Podemos notar que se reprodujo la química del clinker con harina cruda tradicional al sustituir el mineral de hierro por el residuo.

Tabla IV.13. Comparación química del los clinkeres tradicional y alterno en las atmósferas de argón y aire

Atmósfera de Argón		
Composición	Clinker Tradicional	Clinker Alterno
SiO ₂	21.64	21.51
Al ₂ O ₃	5.79	5.68
Fe ₂ O ₃	2.73	2.73
CaO	66.10	65.94
MgO	1.69	1.68
SO ₃	0.93	0.99
Na ₂ O	0.36	0.40
K ₂ O	0.50	0.42
TiO ₂	0.16	0.16
P ₂ O ₅	0.09	0.11
Mn ₂ O ₅	0.07	0.06
Suma	100.03	99.66
Cal Libre	0.51	0.28
Módulos del clinker		
FSC	96	96
MS	2.55	2.56
MA	2.13	2.08

Atmósfera de Aire		
Composición	Clinker Tradicional	Clinker Alterno
SiO ₂	21.59	21.39
Al ₂ O ₃	5.75	5.68
Fe ₂ O ₃	2.73	2.74
CaO	66.12	65.88
MgO	1.71	1.66
SO ₃	0.89	0.92
Na ₂ O	0.35	0.39
K ₂ O	0.50	0.40
TiO ₂	0.16	0.16
P ₂ O ₅	0.10	0.09
Mn ₂ O ₅	0.08	0.07
Suma	99.95	99.35
Cal Libre	0.40	0.31
Módulos del clinker		
FSC	96	96
MS	2.55	2.54
MA	2.11	2.08

IV.5.2. Análisis Mineralógico por Microscopía Óptica

IV.5.2.1. Sinterización en atmósfera de argón

Se compararon mineralógicamente por microscopía óptica los clinkerés preparados con harina cruda tradicional (clinker tradicional) y con harina cruda alterna (clinker alterno), sinterizados en una atmósfera de argón y se observó que morfológicamente son prácticamente iguales, como se ve en las figuras IV.14. y IV.15.

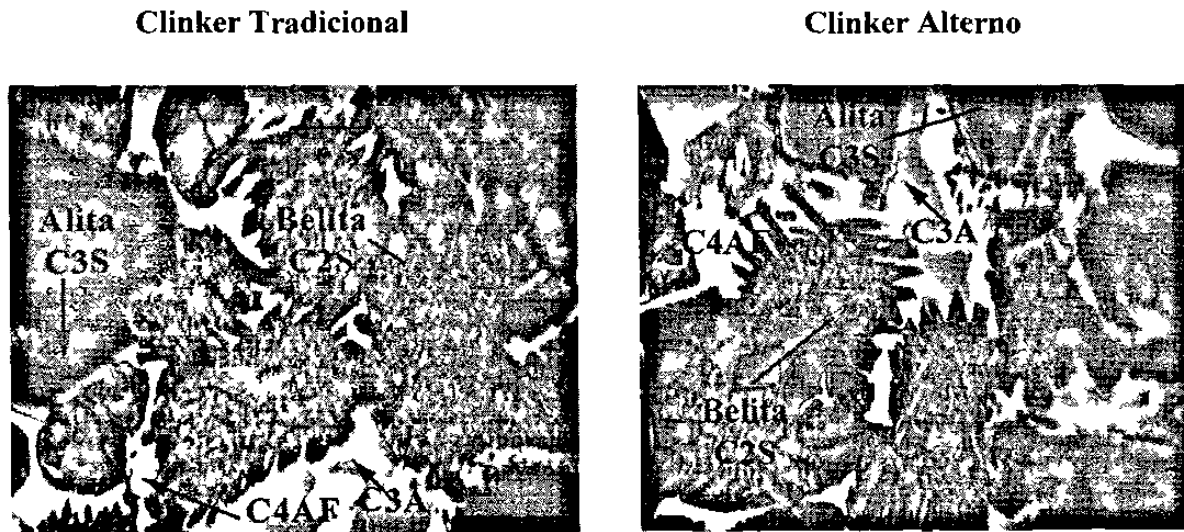


Figura IV.14. Análisis morfológico del Clinker Tradicional (50x)

Figura IV.15. Análisis morfológico del Clinker Alterno (50x)

Tabla IV.14. Porcentaje de fases y tamaño de cristales de los Clinkeres Tradicional y Alterno

		Clinker Tradicional	Clinker Alterno
C3S	%	70	67
	Tamaño	45	40
C2S	%	18	14
	Tamaño	37	45
Fase Líquida	%	11	19

De acuerdo con las figuras IV.14 y IV.15, y la tabla IV.14., podemos decir que:

- Los porcentajes de las fases contenidos en el clinker tradicional y el clinker alterno, son prácticamente iguales, por lo tanto son químicamente similares.
- El tamaño de la alita es mayor en el clinker alterno comparado con el clinker tradicional.
- El porcentaje de fase líquida es mayor en el clinker alterno, esto podría deberse a un efecto fundente del residuo (Zn).

IV.5.2.2. Sinterización en atmósfera de Aire

Los resultados obtenidos del análisis por microscopía óptica de los clínkeres preparados con harina cruda tradicional y harina cruda alterna, nos muestran que:

- a) Los porcentajes de las fases contenidos en el clínker tradicional y en el clínker alterno, son similares con enfriamiento lento y con enfriamiento en agua.
- b) Los tamaños de alita y belita son similares en el clínker alterno con enfriamiento lento y con enfriamiento en agua.
- c) En el clínker tradicional aumenta el tamaño de los cristales de alita y belita con enfriamiento en agua y además no se distinguen en la fase líquida las fases C3A y C4AF.

Atmósfera de Aire

Tabla IV.15. Porcentaje de fases y tamaño de cristales del Clínker Tradicional con diferentes enfriamientos

		Enfriamiento en agua	Enfriamiento Lento
C3S	%	54	66
	Tamaño (μ)	61	38
C2S	%	25	19
	Tamaño (μ)	52	37
Fase Líquida	%	21	15



Figura IV.17. Clínker Tradicional con enfriamiento lento dentro del horno (50x)



Figura IV.16. Clínker Tradicional con enfriamiento en agua (20x)

C
l
i
n
k
e
r
o
n

		Enfriamiento en agua	Enfriamiento Lento
C3S	%	51	60
	Tamaño (μ)	52	51
C2S	%	29	21
	Tamaño (μ)	47	55
Fase Líquida	%	20	19

Tabla IV.16. Porcentaje de fases y tamaño de cristales del Clínker Alterno con diferentes enfriamientos

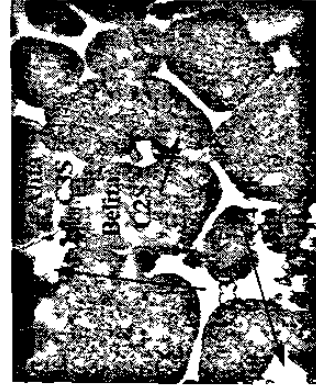


Figura IV.19. Clínker Alterno con enfriamiento lento dentro del horno (50x)

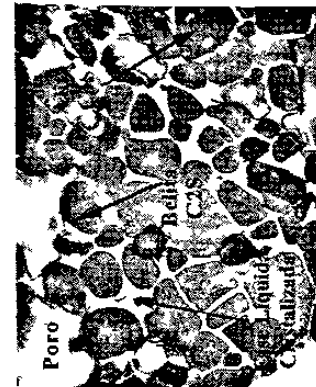


Figura IV.18. Clínker Alterno con enfriamiento en agua (20x)

C
l
i
n
k
e
r

IV.5.3. Resultados del análisis mineralógico por Difracción de Rayos-X

IV.5.3.1. Clinkeres tradicional y alterno sinterizados en atmósfera de argón

Los resultados del análisis mineralógico por difracción de rayos-x, se presentan en la figura IV.20, donde se muestran las fases principales obtenidas de los análisis del clinker (C3S y C2S), la fase líquida (C3A y C4AF) y de las fases de silicatos (C3S y C2S) de los clinkeres sinterizados en atmósfera de argón.

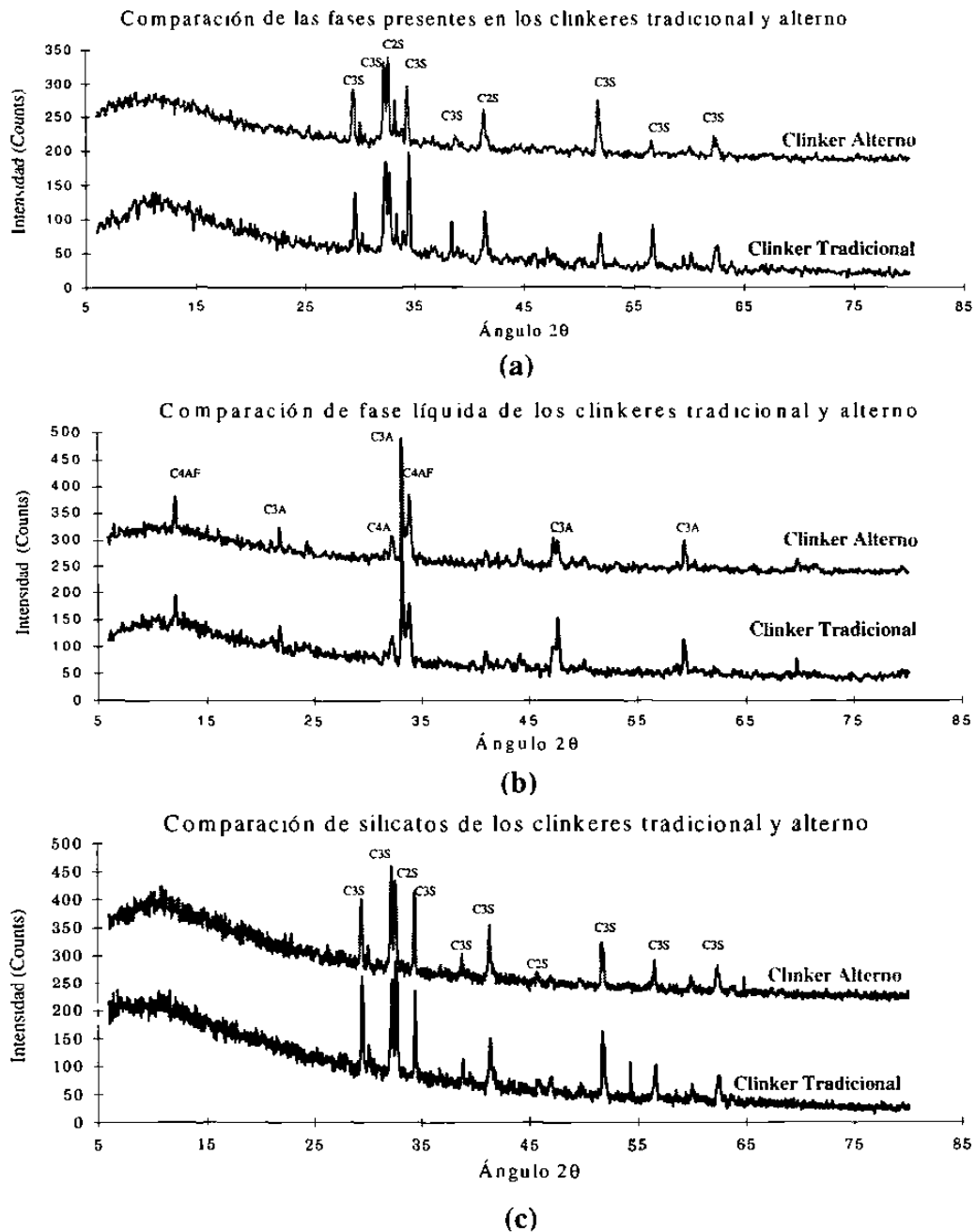


Figura IV.20. Difracciones de rayos-X comparativas, obtenidas de los análisis del (a) clinker tradicional y alterno, (b) fases líquidas de los clinkeres tradicional y alterno y (c) fases de silicatos de los clinkeres tradicional y alterno

IV.5.3.2. Clinkeres tradicional y alterno en atmósfera de aire

Los resultados del análisis mineralógico por difracción de rayos-x, se presentan en la figura IV.21, donde se muestran las fases principales obtenidas de los análisis del clinker (C3S y C2S), la fase líquida (C3A y C4AF) y de las fases de silicatos (C3S y C2S) de los clinkeres sinterizados en atmósfera de aire.

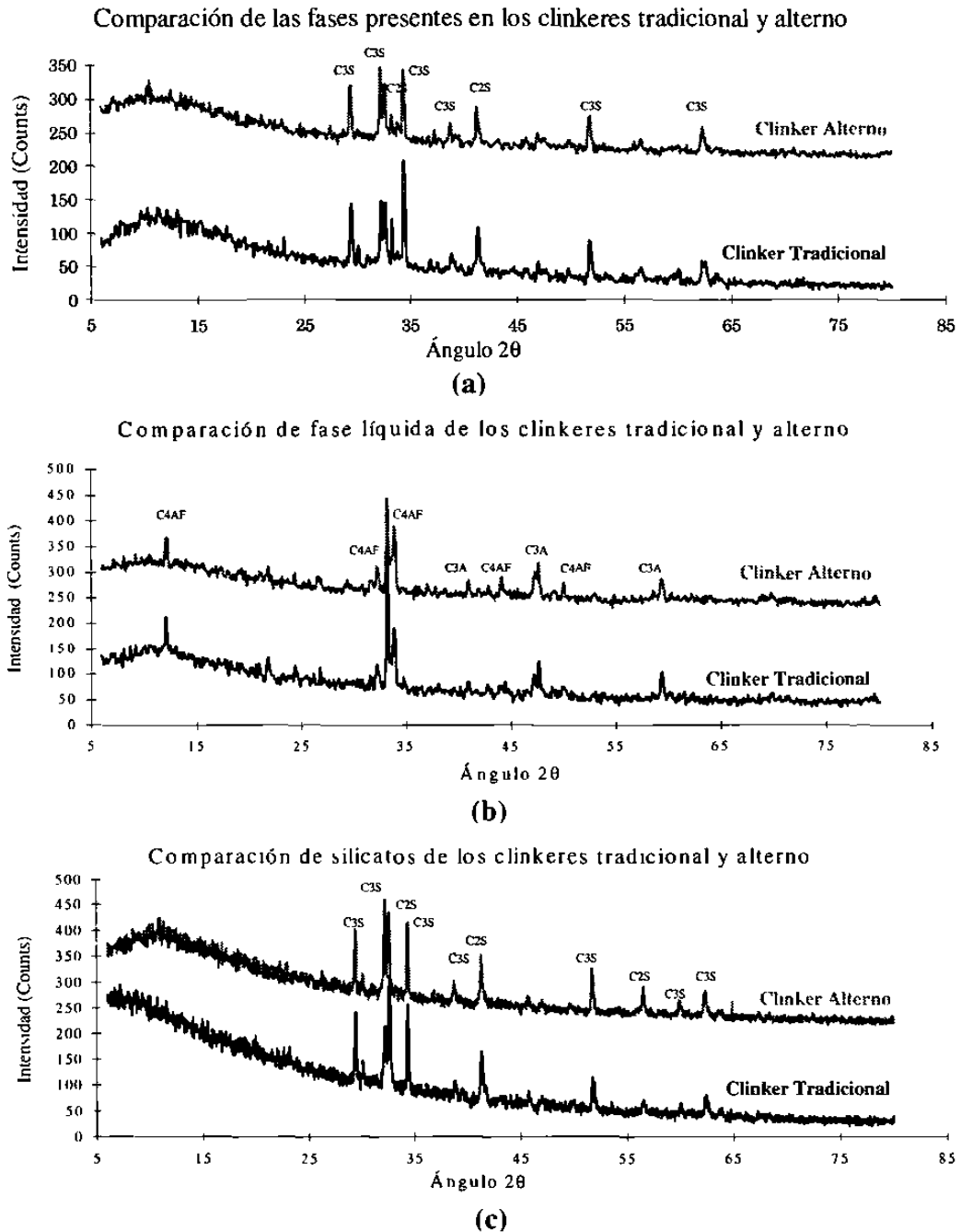


Figura IV.21. Difracciones de rayos-X comparativas, obtenidas de los análisis del (a) clinker tradicional y alterno, (b) fases líquidas de los clinkeres tradicional y alterno y (c) fases de silicatos de los clinkeres tradicional y alterno

IV.5.4. Resultados de Microscopía Electrónica

IV.5.4.1. Clinker Tradicional sinterizado en atmósfera de argón

En la figura IV.22. se presenta la imagen obtenida del análisis por microscopía electrónica del clinker tradicional sinterizado en atmósfera de argón.

Clinker Tradicional

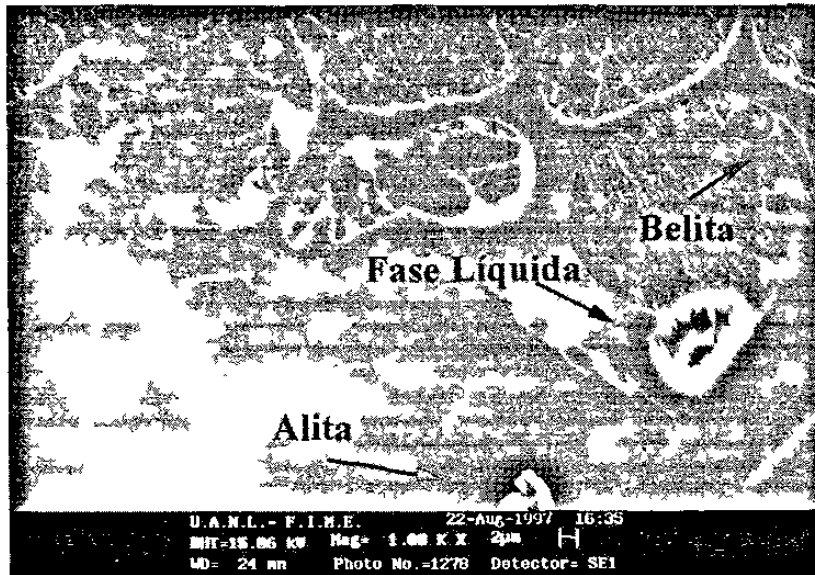
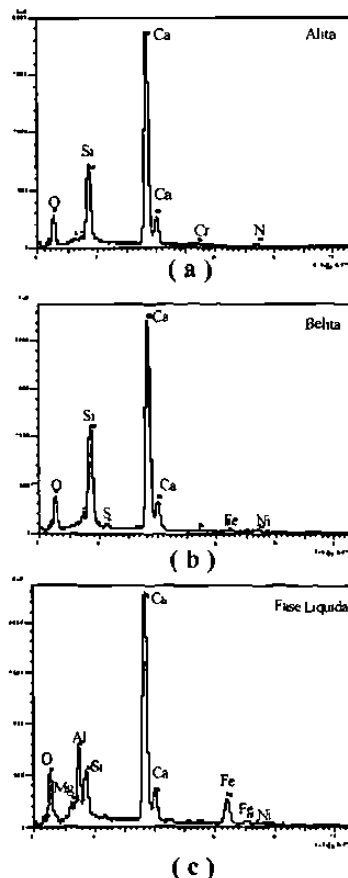


Figura IV.22. Imagen del clinker tradicional en atmósfera de argón visto por microscopía electrónica



Del análisis de microscopía electrónica se obtuvieron espectros de las diferentes fases (figura IV.23.) del clinker tradicional en atmósfera de argón. Se observó que metales como el níquel y cromo se fijaron en las fases de alita y belita, y el hierro y magnesio en la fase líquida. En la tabla IV.17, se muestran los elementos presentes en cada una de las fases del clinker tradicional.

Tabla IV.17. Elementos presentes en las fases del clinker tradicional en atmósfera de argón

Fases	Elementos Presentes
C3S (Alita)	Ca, Si, O, Ni, Cr
C2S (Belita)	Ca, Si, O, Ni, Fe
Fase Líquida	Ca, Al, O, Fe, Si, Mg, Ni

Figura IV.23. Espectros obtenidos por microscopía electrónica de las diferentes fases del clinker tradicional en atmósfera de argón , (a) Alita, (b) Belita y (c) Fase Líquida

IV.5.4.1. Clinker Alterno sinterizado en atmósfera de argón

En la figura IV.24. se presenta la imagen obtenida del análisis por microscopía electrónica del clinker alternativo, sinterizado en atmósfera de argón.

Clinker Alterno

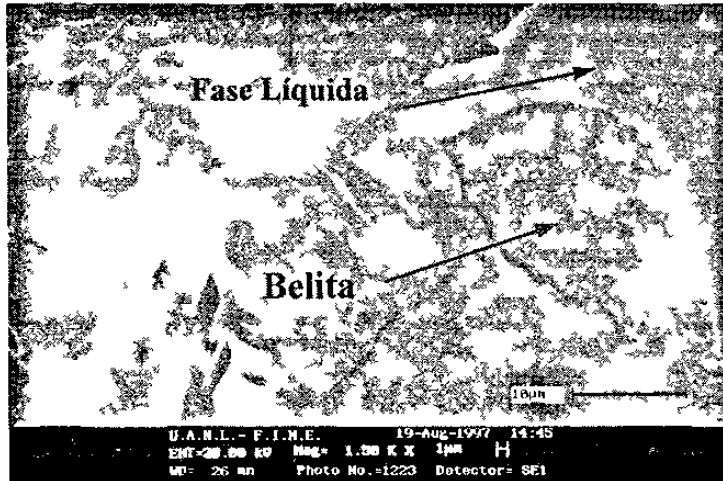
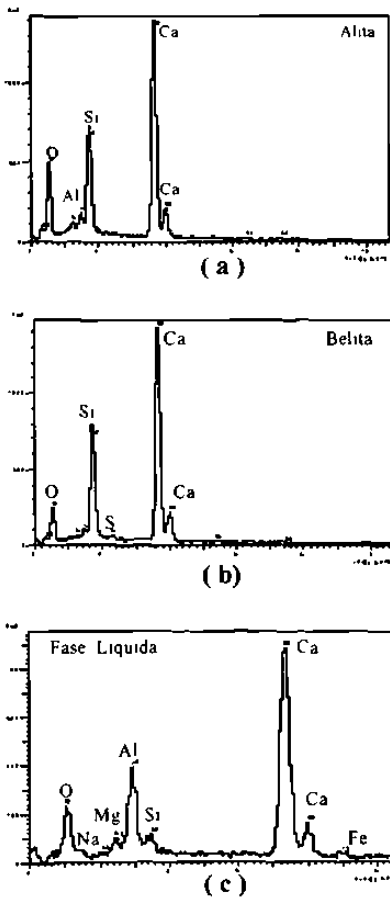


Figura IV.24. Imagen del clinker alternativo en atmósfera de argón analizado por microscopía electrónica



Del análisis de microscopía electrónica, se obtuvieron espectros de cada una de las fases (figura IV.25.) del clinker alternativo en atmósfera de argón. Se observó que metales como el magnesio, sodio y fierro, se fijaron en la fase líquida. En la tabla IV.18. se presentan los elementos presentes en cada una de las fases del clinker alternativo.

Tabla IV.18. Elementos presentes en las fases del clinker alternativo en atmósfera de argón

Fases	Elementos Presentes
C3S (Alita)	Ca, Si, O, Al
C2S (Belita)	Ca, Si, O, S
Fase Líquida	Ca, Al, O, Si, Mg, Na, Fe

Figura IV.25. Espectros obtenidos por microscopía electrónica de las diferentes fases del clinker alternativo en atmósfera de argón , (a) Alita, (b) Belita y (c) Fase Líquida

IV.5.4.2. Clinker Tradicional sinterizado en atmósfera de aire

En la figura IV.26. se presenta la imagen obtenida del análisis por microscopía electrónica del clinker tradicional, sinterizado en atmósfera de aire.

Clinker Tradicional

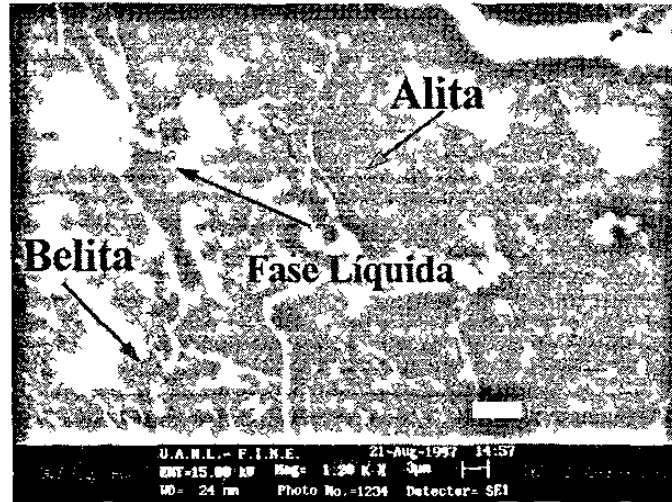
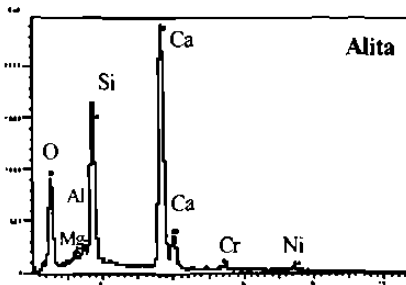
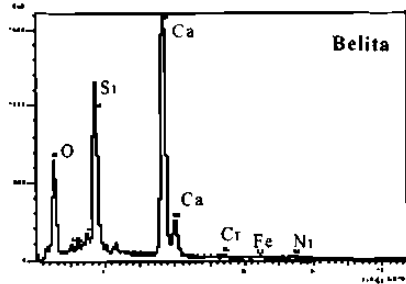


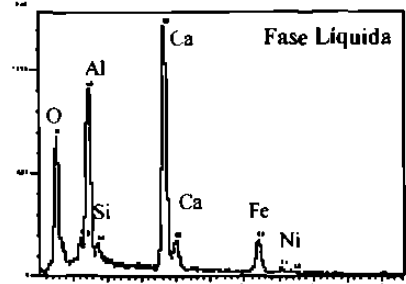
Figura IV.26. Imagen del clinker tradicional en atmósfera de aire, analizado por microscopía electrónica



(a)



(b)



(c)

Del análisis de microscopía electrónica, se obtuvieron espectros de las diferentes fases (figura IV.27.) del clinker tradicional en atmósfera de aire. Se observó que metales como el níquel, se fijó en las tres fases, el cromo aparece en la belita y el hierro en la fase líquida y belita. En la tabla IV.19. se muestran los elementos presentes en cada una de las fases del clinker tradicional.

Tabla IV.4.3. Elementos presentes en las fases del clinker tradicional en atmósfera de aire

Fases	Elementos Presentes
C3S (Alita)	Ca, Si, O, Al, Mg, Ni, Cr
C2S (Belita)	Ca, Si, O, Cr, Fe, Ni
Fase Líquida	Ca, Al, O, Fe, Ni

Figura IV.27. Espectros obtenidos por microscopía electrónica de las diferentes fases del clinker tradicional en atmósfera de aire , (a) Alita, (b) Belita y (c) Fase Líquida

IV.5.4.2. Clinker Alterno sinterizado en atmósfera de aire

En la figura IV.28. se presenta la imagen obtenida del análisis por microscopía electrónica del clinker alternativo, sinterizado en atmósfera de aire.

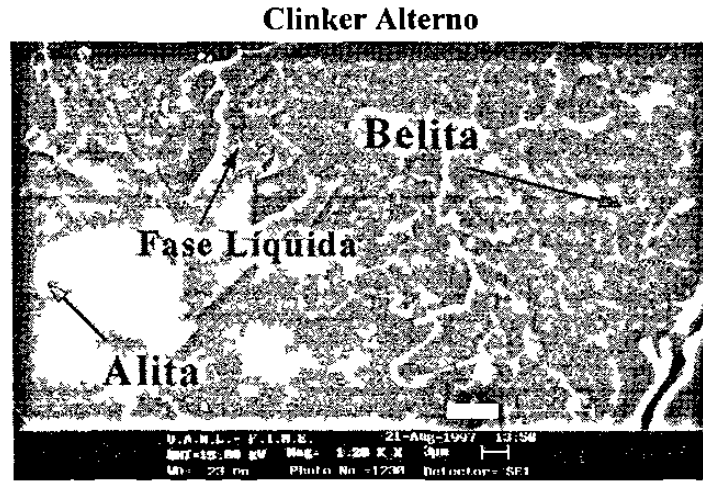
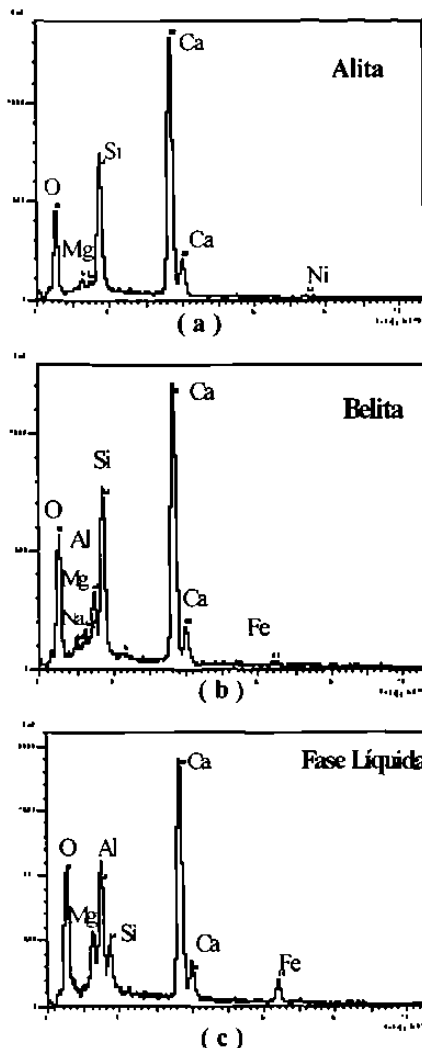


Figura IV.28. Imagen del clinker alternativo en atmósfera de aire, analizado por microscopía electrónica



De los resultados del análisis de microscopía electrónica, se obtuvieron espectros de las diferentes fases (figura IV.29.) del clinker alternativo en atmósfera de aire. Se observó que elementos como el magnesio se fijó en las tres fases que componen al clinker, el niquel se fijó en la alita, el sodio en la belita y el hierro en la fase líquida. En la tabla IV.20. se muestran los elementos presentes en cada una de las fases del clinker alternativo.

Tabla IV.20. Elementos presentes en las fases del clinker alternativo en atmósfera de aire

Fases	Elementos Presentes
C3S (Alita)	Ca, Si, O, Mg, Ni
C2S (Belita)	Ca, Si, O, Al, Mg, Na
Fase Líquida	Ca, Al, O, Fe, Mg

Figura IV.29. Espectros obtenidos por microscopía electrónica de las diferentes fases del clinker alternativo en atmósfera de aire , (a) Alita, (b) Belita y (c) Fase Líquida

IV.5.5. Resultados del análisis de elementos en los clinkerés producidos por ICP

Los resultados obtenidos del análisis de elementos tales como fierro, manganeso, plomo, zinc, potasio y sodio contenidos en los clinkerés tradicional y alterno sinterizados en las atmósferas de argón y aire, se presentan en las tablas IV.21. y IV.22. En las figuras IV.30 y IV.31, se muestran gráficamente los resultados.

Tabla IV 21. Elementos contenidos en los clinkerés tradicional y alterno en atmósfera de argón

Atmósfera de Argón		
Elemento	Clinker Tradicional	Clinker Alterno
Fierro (Fe)	21413.20	19418.75
Manganeso (Mn)	357.50	327.90
Estroncio (Sr)	905.90	763.27
Plomo (Pb)	< 2.90	< 2.90
Zinc (Zn)	181.00	2329.70
Potasio (K)	5621.50	4807.50
Sodio (Na)	5431.25	11303.45

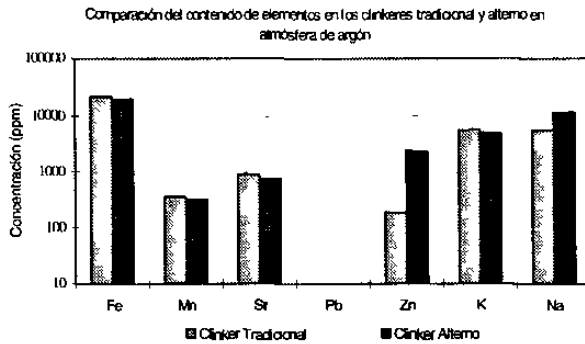


Figura IV.30 Comparación del contenido de elementos en los clinkerés tradicional y alterno en atmósfera de argón

Tabla IV.22. Elementos contenidos en los clinkerés tradicional y alterno en atmosfera de aire

Atmósfera de Aire		
Elemento	Clinker Tradicional	Clinker Alterno
Fierro (Fe)	20770.05	21134.95
Manganeso (Mn)	384.20	354.50
Estroncio (Sr)	791.8	896.15
Plomo (Pb)	< 2.90	< 2.90
Zinc (Zn)	172.90	2290.60
Potasio (K)	3491.65	4404.25
Sodio (Na)	2464.10	12449.30

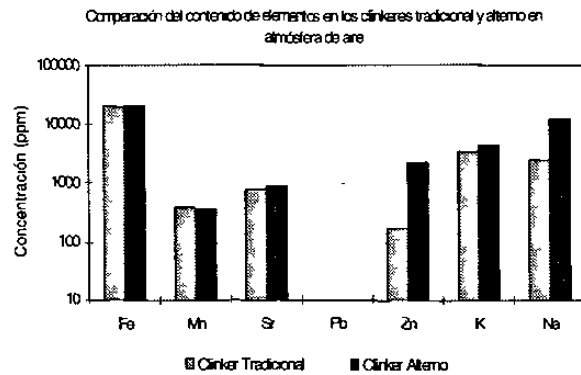


Figura IV.31. Comparación del contenido de elementos en los clinkerés tradicional y alterno en atmósfera de aire

IV.5.6. Resultados de la lixiviación de los clinkerés tradicional y alterno, analizados por ICP.

Los elementos que lixiviaron en cada uno de los clinkerés producidos en las dos diferentes atmósferas de argón y aire, se presentan en las tablas IV.23. y IV.24. respectivamente, así como las gráficas comparativas de los clinkerés tradicionales y alternos en las figuras IV.32 y IV.33.

Tabla IV.23.. Elementos lixiviados de los clinkerés tradicional y alterno en atmósfera de argón

Atmósfera de Argón		
Elemento	Clinker Tradicional	Clinker Alterno
Fierro (Fe)	< 0.026	< 0.026
Manganeso (Mn)	< 0.003	< 0.003
Estroncio (Sr)	8.82	9.24
Plomo (Pb)	< 0.029	< 0.029
Zinc (Zn)	0.17	< 0.001
Potasio (K)	148.50	165.33
Sodio (Na)	80.07	88.79

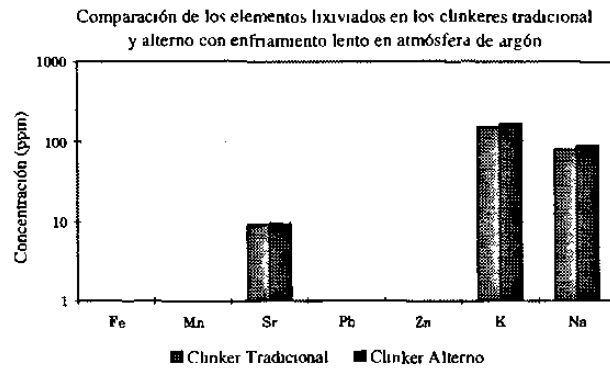


Figura IV.32. Comparación de los elementos de los clinkerés tradicional y alterno con enfriamiento lento en atmósfera de argón

Tabla IV.24. Elementos lixiviados de los clinkerés tradicional y alterno en atmósfera de aire

Atmósfera de Aire		
Elemento	Clinker Tradicional	Clinker Alterno
Fierro (Fe)	< 0.026	< 0.026
Manganeso (Mn)	< 0.003	< 0.003
Estroncio (Sr)	9.82	10.01
Plomo (Pb)	< 0.029	< 0.029
Zinc (Zn)	0.005	0.009
Potasio (K)	165.70	177.10
Sodio (Na)	84.56	93.40

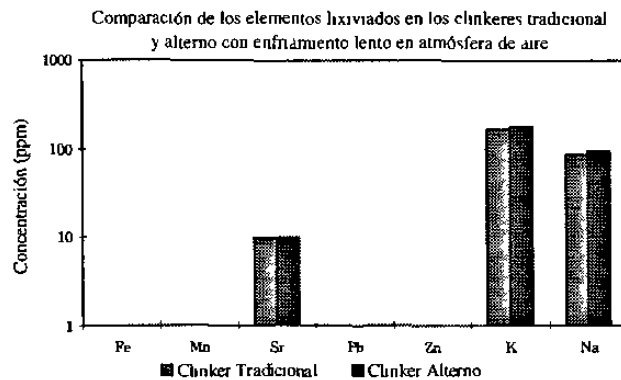


Figura IV.33. Comparación de los elementos de los clinkerés tradicional y alterno con enfriamiento lento en atmósfera de aire

Además de comparar los elementos lixiviados en los clinker tradicional y alterno con enfriamiento lento, en las atmósferas de argón y aire, se compararon los elementos que lixiviaron de los clinker tradicional y alterno con enfriamiento en agua en atmósfera de aire y también se compararon los elementos lixiviados en los clinker alternos con enfriamiento lento y en agua. Los resultados correspondientes, se presentan en las tablas IV.25. y IV.26, y se muestran gráficamente en las figuras IV.34. y IV.35.

Tabla IV.25. Elementos lixiviados de los clinker tradicional y alterno con enfriamiento en agua , en atmósfera de aire

Atmósfera de Aire		
Elemento	Clinker Tradicional	Clinker Alterno
Fierro (Fe)	< 0.026	< 0.026
Manganeso (Mn)	< 0.003	< 0.003
Estrocio (Sr)	23.55	9.06
Plomo (Pb)	< 0.029	< 0.029
Zinc (Zn)	< 0.001	0.045
Potasio (K)	178.57	142.20
Sodio (Na)	95.17	61.08

Comparación de los elementos lixiviados en los clinker tradicional y alterno con enfriamiento en agua en atmósfera de aire

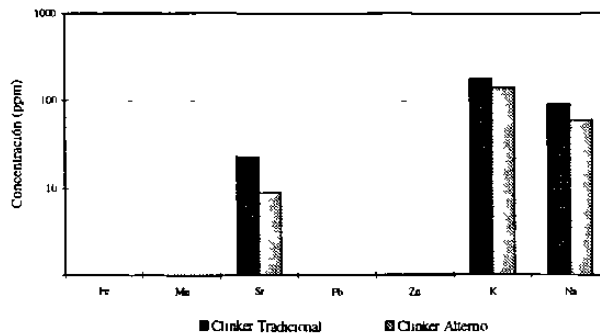


Figura IV.34. Comparación de los elementos en los clinker tradicional y alterno con enfriamiento en agua en atmósfera de aire

Tabla IV.26 Elementos lixiviados de los clinker alternos con enfriamiento en agua , en atmósfera de aire

Atmósfera de Aire		
Elemento	Clinker Enfriamiento Lento	Clinker Enfriamiento en agua
Fierro (Fe)	< 0.026	< 0.026
Manganeso (Mn)	< 0.003	< 0.003
Estrocio (Sr)	10.01	9.06
Plomo (Pb)	< 0.029	< 0.029
Zinc (Zn)	0.009	0.045
Potasio (K)	177.10	142.20
Sodio (Na)	93.40	61.08

Comparación de los elementos lixiviados en los clinker alternos con enfriamiento en agua en atmósfera de aire

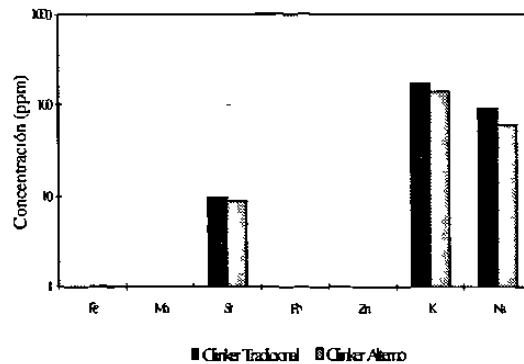


Figura IV.35. Comparación de los elementos lixiviados de los clinker alternos con enfriamiento en agua en atmósfera de aire

CAPÍTULO V

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CAPÍTULO V

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

V.1. Acerca del Residuo

De acuerdo con los resultados obtenidos de la caracterización de los polvos HEA, podemos decir que:

- a) Químicamente por el contenido de hierro (38.3% en forma de Fe_2O_3), puede utilizarse el residuo como sustituto del mineral de hierro. Pero debido al proceso donde se generan los polvos HEA, contiene metales pesados como Zinc (23.22%), Plomo (3.5%), Cobre (0.24%) y cromo (0.12%) y además contiene elementos como Sodio (2.3%) y Potasio (1.5%).
- b) Debido al proceso de generación de los polvos HEA, las principales fases que constituyen a los polvos HEA son: la Franklinita (ZnFe_2O_4) y el Oxído de Zinc (ZnO). Además los polvos HEA es un material seco y muy fino ($82\% < 10\mu$).
- c) Por el contenido de metales pesados y la finura de los polvos HEA, son considerados como un residuo PELIGROSO.

V.2. Efecto del Residuo en el Diseño de Harina Cruda

Para el diseño de harina cruda tradicional, los módulos de control que se utilizaron fueron: Factor de Saturación de Cal = 97, Módulo de Sílice = 2.5 y el Módulo de Alúmina = 2.0. Como el sistema esta formado de 3 componentes (caliza, arcilla y mineral de hierro) y son tres componentes, se pueden fijar dos de los tres módulos y el tercero quedá libre para fijarse de acuerdo con los valores de los otros dos. En este caso, se fijó el FSC y el MS, dejando libre el MA. Para obtener estos módulos, la dosificación que se utilizó es: Caliza (38.85%), Arcilla (60.67%) y Mineral de Fierro (0.47%).

Al sustituir el mineral de hierro por el residuo y buscando obtener los mismos módulos que la harina cruda tradicional, cambia la dosificación de los materiales, debido a la composición química del residuo, dando como resultado: Caliza (38.79%), Arcilla (60.54%) y Residuo (0.67%).

Cabe aclarar que los módulos de control calculados en base a los análisis químicos de los materiales para ambos casos, resultó ser de FSC = 97, MS = 2.5 y MA = 2.0, pero los resultados reales de las dos diferentes harinas crudas fueron de:

Harina Cruda Tradicional	FSC = 95, MS = 2.60 y MA = 2.25
Harina Cruda Alterna	FSC = 97, MS = 2.59 y MA = 2.15

De acuerdo con lo anterior, los módulos de la harina cruda alterna son más cercanos a los módulos calculados en el diseño de harinas crudas.

Por otro lado, con la dosificación utilizada en cada una de las harinas crudas y por la composición química del mineral de fierro y el residuo, el contenido de los componentes menores, se ven aumentados en la harina cruda alterna, tal es el caso del Plomo, que aumenta 3.2 veces su contenido, el Zinc aumenta 10.6 veces y el Sodio aumenta 0.5 veces, principalmente.

3) Efecto del Residuo en el Clinker

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

a) Químicamente

Los clinker tradicional (producido con la harina cruda tradicional) y el clinker alterno (producido con harina cruda alterna), tienen los mismos módulos. Además se observó que independiente de la atmósfera utilizada, la composición química del clinker no varía. Esto se muestra en las figuras V.1. y V.2.

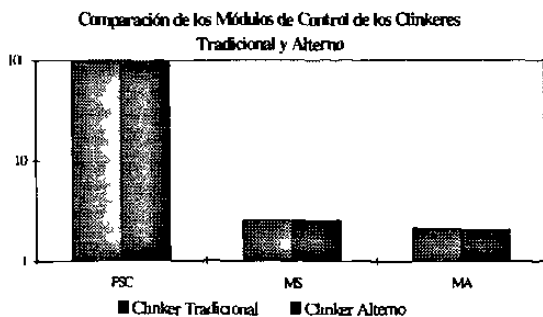


Figura V.1. Comparación de los módulos de los clinker tradicional y alterno en atmósfera de argón

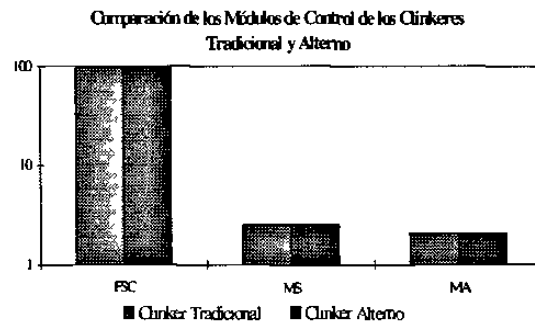


Figura V.2. Comparación de los módulos de los clinker tradicional y alterno en atmósfera de aire

b) Mineralógicamente

Los clinker al compararlos (tradicional vs alterno) en sus respectivas atmósferas, son muy similares, pero al comparar los clinker sinterizados en atmósfera de argón vs atmósfera de aire, se observa un fuerte cambio en la morfología de la belita.

c) Tamaño de cristal y % de fases presentes

* En atmósfera de argón

De acuerdo con los resultados de cuantificación de fases de los clinker tradicional y alterno, se observó que el residuo no afecta los porcentajes de alita y belita del clinker alterno, ya que prácticamente son iguales a los del clinker tradicional.

Comparando el porcentaje de fase líquida de los clinker tradicional y alterno, se observó un aumento del 8% en el clinker alterno, respecto al clinker tradicional.

Respecto al tamaño de cristal, se observó que el tamaño de la alita es ligeramente mayor en el clinker tradicional que en el alterno, pero la belita es más grande en el clinker alterno.

De acuerdo con lo anterior y sabiendo que la harina cruda alterna contiene una pequeña proporción de Zinc aportada por el residuo, podemos decir que el zinc actuó como fundente en la sinterización del clinker alterno y a su vez provocó un aumento en el porcentaje de fase líquida.

* En atmósfera de aire

Enfriamiento lento: los resultados indican que el clinker tradicional tiene un 6% más de alita que el clinker alterno y los porcentajes de belita y fase líquida aumentan un 2% y 4% respectivamente en el clinker alterno. Los tamaños de alita y belita, son mayores en el clinker alterno comparado con el clinker tradicional.

Enfriamiento rápido: al comparar los clinker tradicional y alterno, encontramos que los porcentajes de las fases son prácticamente los mismos, pero el tamaño de los cristales aumentan; en el caso de la alita 9μ y en la belita 5μ , mayores en el clinker tradicional con respecto al clinker alterno.

Al comparar los clinker producidos en los dos tipos de enfriamiento en atmósfera de aire, encontramos que:

Son similares los clinker tradicional y alterno con enfriamiento lento y son similares los clinker tradicional y alterno con enfriamiento rápido. Pero el tipo de enfriamiento sí afecta, principalmente el tamaño de cristal en el clinker tradicional.

d) Elementos incorporados en el clinker

En base a los resultados de microscopía electrónica de barrido y los análisis de ICP, tenemos que los principales elementos menores que se incorporan al clinker son el manganeso, estroncio, zinc, potasio, sodio, magnesio, níquel y cromo.

Como resultado del presente trabajo, tenemos que en la alita se incorporaron principalmente el níquel, cromo y magnesio. Comparando estos resultados con datos bibliográficos[36] que indican que fase alita puede sustituir magnesio y aluminio por silicio provocando un cambio en su estructura, de trigonal (C3S puro) a monoclinico (alita), además de magnesio y aluminio, también puede sustituir fierro y sodio, principalmente. La alita puede incluir en su estructura (monoclinica) aproximadamente un 4% de impurezas.

En el caso de la belita, los elementos que se incorporaron son el níquel, fierro, azufre, cromo, aluminio y sodio. Bibliograficamente, se dice que las sustituciones que se pueden dar son con magnesio, potasio, sodio, bario, cromo, aluminio, manganeso, fosforo, fierro y sulfuro, principalmente. La belita puede aceptar aproximadamente un 6% de impurezas.

De acuerdo con lo anterior, podemos decir que las fases de alita y belita pueden sustituir un porcentaje importante de impurezas sin cambiar su estructura y por consiguiente sus propiedades.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES

- 1.- El residuo utilizado en el presente trabajo, de acuerdo con los resultados obtenidos de su caracterización, es considerado como un residuo peligroso por su contenido de metales pesados y por ser un material muy fino.
- 2.- Debido a las bajas concentraciones de metales pesados aportados por el residuo en el clinker, no se observaron diferencias significativas entre el clinker tradicional y el clinker alterno en la caracterización química y mineralógica.
- 3.- Debido a lo anterior, es muy importante utilizar una técnica más sensible como Espectroscopia de emisión de plasma (ICP), para conocer la cantidad de metales incorporados en la estructura cristalina del clinker.
- 4.- Independientemente de los metales pesados adicionados al clinker, se presentan cambios en la morfología de la belita, debido a la atmósfera de argón.

CAPÍTULO VII

BIBLIOGRAFÍA

CAPÍTULO VI BIBLIOGRAFÍA

- 1) Frank Kreith, "Handbook of Solid Waste Management", Mc Graw-Hill. pp. 1.1, 1994.
- 2) Herbert F. Lund, "The Mc Graw-Hill Recycling Handbook", Mc Graw-Hill, pp. 1.1-1.6, 1993.
- 3) George Tchobanoglous, Hilary Theisen, Samuel Vigil, "Gestión Integral de Residuos Sólidos", Mc Graw-Hill, Tomo I, pp. 25-30, 1994.
- 4) Norma Oficial Mexicana
- 5) Frank Kreith, "Handbook of Solid Waste Management", Mc Graw-Hill. pp. 1.2, 1994.
- 6) Frank Kreith, "Handbook of Solid Waste Management", Mc Graw-Hill. pp. A.12, 1994.
- 7) Frank Kreith, "Handbook of Solid Waste Management", Mc Graw-Hill. pp. 3.3-3.7, 1994.
- 8) Frank Kreith, "Handbook of Solid Waste Management", Mc Graw-Hill. pp. 8.19, 1994.
- 9) Frank Kreith, "Handbook of Solid Waste Management", Mc Graw-Hill. pp. 15.1, 1994.
- 10) Gwendolyn Holmes, Ben Ramnarine Singh, Louis Theodore, "Handbook of Environmental Management & Technology", Wiley Interscience, pp. 462-466, 1993.
- 11) Herbert F. Lund, "The Mc Graw-Hill Recycling Handbook", Mc Graw-Hill, pp. B.16, 1993.
- 12) Gwendolyn Holmes, Ben Ramnarine Singh, Louis Theodore, "Handbook of Environmental Management & Technology", Wiley Interscience, pp. 306-307, 1993.
- 13) Gwendolyn Holmes, Ben Ramnarine Singh, Louis Theodore, "Handbook of Environmental Management & Technology", Wiley Interscience, pp. 65-70, 1993.
- 14) Herbert F. Lund, "The Mc Graw-Hill Recycling Handbook". Mc Graw-Hill, pp. 1.1, 1993.

- 15) Harry M. Freeman, "Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal", Mc Graw-Hill, pp. 5.11-5.13, 1989.
- 16) Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Medio Ambiente en materia de residuos peligrosos, Vol. I, 1989.
- 17) Información proporcionada por la Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAP).
- 18) Consolidated materials Brokers, "Recycling Stell Mill Waste", 1995.
- 19) Samuel M. Smith, "Steelmill Dust", 1995.
- 20) Pacific Pollution Prevention Research Center, "Recycling of Electric Arc Furnace Dust", Enero 1996.
- 21) Pacific Pollution Prevention Research Center, "Recycling of Electric Arc Furnace Dust: Jorgensen Steel Facility", Mayo 1996.
- 22) Pacific Pollution Prevention Research Center, "A Novel Method to Process Electric Arc Furnace (EAF) Dust into Saleable Chemical Products", Diciembre 1996.
- 23) Harry M. Freeman, "Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal", Mc Graw-Hill, pp. 8.57-8.65, 1989.
- 24) Walther López González, "Influencia de la Temperatura y el grado de Humectación de los poros en la durabilidad de las estructuras de hormigón armado", pp. 9-10, 1992.
- 25) F.L. Smidth, "Behaviour of Volatile Matters", International Cement Production Seminar, Lecture 5.2, 1994.
- 26) Holderbank, "Cement Handbook, Materials Technology I", pp. 11/46 - 11/47, 1979.
- 27) Siegbert Sprung, "Technological Problems in Pyroprocessing Cement Clinker, Cause and Solution", Boss-Druck, Kleve, pp. 10-12, 1985.
- 28) Brenda Biondo, "New Age Raw Mix, using Replacement materials in cement manufacture", Cement Technology.
- 29) The Hazardous Waste Consultant, "Cement Kill can treat wide variety of hazardous waste", 1991.

- 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 clinker and the cement", *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, 1996.
- 31) H. F. W. Taylor, "La química de los cementos", Ediciones Urmo, Vol. I, pp. 105-107, 1978.
- 32) Friedrich Hofmanner, "Microstructure of Portland Cement Clinker", Holderbank management & consulting Ltd, pp. 10-15, 1975.
- 33) Holderbank, "Cement Handbook Materials Technology I", pp. 13/9 - 13/13, 1979.
- 34) H. F. W. Taylor, "La química de los cementos", Ediciones Urmo, Vol. I, pp. 159, 1978.
- 35) S.N. Ghosh, "Cement and Concrete Science & Technology", Vol. I, Part 1, pp. 214-215, 1991.
- 36) Donald H. Campbell, "Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker", Portland Cement Association, pp. 22-29, 1986.

