

Desarrollo preliminar y estudio térmico de diferentes tipos de clínker de cemento sostenible con el medio ambiente utilizando residuos industriales y piedra caliza con alto porcentaje de óxido de magnesio en su composición

Sergio Martínez-Martínez¹, Luis Pérez-Villarejo¹, Dolores Eliche-Quesada¹, Pedro J. Sánchez-Soto², Angeliki Christogerou^{3,4}, Dimitra Kanellopoulou^{3,4}, Maria Kamitsou^{3,4}, George N. Angelopoulos^{3,4}

¹Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales, Universidad de Jaén, Campus “Las Lagunillas”, 23071-Jaén, España.

²Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro mixto Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)-Universidad de Sevilla (US), edificio cicCartuja, c/Américo Vespucio 49, 41092-Sevilla, España.

³Department of Chemical Engineering, University of Patras, Caratheodory 1, University Campus, GR-26504-Patras, Greece.

⁴INVALOR: Research Infrastructure for Waste Valorization and Sustainable Management, Caratheodory 1, University Campus, GR-26504-Patras, Greece.

Resumen

La industria de fabricación de cemento genera una serie de problemas medioambientales como son el agotamiento de los recursos de materias primas utilizadas, la alta demanda energética, las emisiones a la atmósfera producidas principalmente por las reacciones físicas y químicas de las materias primas y, secundariamente, por la combustión de combustibles fósiles, y los costes asociados al proceso de producción (el 30 – 40% del coste total de producción se debe al factor energético). Debido a estos problemas es necesario impulsar la investigación en nuevos materiales cementantes, mejorar el proceso de fabricación, así como la utilización de residuos y subproductos procedentes de otras industrias. En España, mediante la Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados, se insta a las industrias a la reutilización y valorización de los residuos para reducir el consumo de energía y de materias primas básicas, así como a la eliminación final de los residuos.

En este sentido, se propone el estudio de diferentes composiciones de clínker de cemento con alto contenido en silicato bicálcico (belita), utilizando como principal novedad diferentes tipos de residuos (chamota de ladrillo, lodos de corte de mármol y escorias salinas procedentes de la industria del aluminio secundario) los cuales se estudiarán en diferentes porcentajes para el clínker producido, además se utilizarán materias primas (piedra caliza y minerales de arcilla) procedentes de la zona de Jaén, de forma que se generen las menores cantidades de emisiones posibles debidas a la logística del transporte para desplazar dichos materiales hasta la planta de fabricación.

Tras recepcionar los materiales y caracterizarlos mediante Difracción de Rayos X y Fluorescencia de Rayos X, se ha procedido al diseño de las diferentes dosificaciones mediante el estudio de las Ecuaciones de Bogue Modificadas, y posteriormente se ha procedido a su estudio térmico mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Termogravimetría (TG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD).

Palabras clave: clínker; belítico; chamota; lodos mármol; residuos; valorización

1. Introducción.

Según el Diccionario de la lengua española, editado por la Real Academia Española (RAE), podemos definir el cemento como “Mezcla formada de arcilla y materiales calcáreos, sometida a cocción y muy finamente molida, que mezclada a su vez con agua se solidifica y endurece” [1], si bien, ampliando dicha definición, podemos indicar que “se denomina cemento a un conglomerante hidráulico que, al mezclarse con agua, forma una masa plástica que endurece progresivamente a medida que se forman cristales entrelazados de aluminosilicatos hidratados, hasta alcanzar una dureza similar a la piedra, siendo las materias primas que se utilizan en su fabricación, fundamentalmente, materiales arcillosos, calizos y margosos” [2].

El cemento es uno de los principales materiales de construcción utilizados en el mundo, entre otros motivos por su capacidad de durabilidad y de compatibilidad con otros elementos que nos permiten realizar materiales compuestos con unas mejores propiedades, siendo además la industria de fabricación del cemento una de las mayores responsables de las emisiones atmosféricas de gases de efecto invernadero (GEI), los cuales están contribuyendo en parte al proceso de cambio climático que actualmente azota nuestro planeta. Dentro de la responsabilidad social y medioambiental que como investigadores poseemos, se ha realizado esta investigación para intentar buscar soluciones a la consecución de un tipo de eco-cemento más favorable con el medio ambiente, teniendo en cuenta su composición química y además intentando acercarnos a la definición de economía circular (“la economía circular es un concepto económico que se interrelaciona con la sostenibilidad, y cuyo objetivo es que el valor de los productos, los materiales y los recursos (agua, energía,...) se mantenga en la economía durante el mayor tiempo posible, y que se reduzca al mínimo la generación de residuos. Se trata de implementar una nueva economía, circular -no lineal-, basada en el principio de «cerrar el ciclo de vida» de los productos, los servicios, los residuos, los materiales, el agua y la energía [3]) como método de fabricación, en este caso mediante la utilización de residuos industriales como materias primas en la composición del mismo, de forma que podamos disminuir la cantidad de materias primas necesarias a extraer de nuestra naturaleza, y de esta forma contribuir a la disminución del volumen de dichos residuos industriales que terminan depositados en vertederos o en la naturaleza de forma no controlada.

Los componentes principales del clínker de cemento son los óxidos: sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3), óxido férrico (Fe_2O_3)-ácidos- y cal (CaO)-básico-. La presencia de los óxidos metálicos de aluminio y férrico se justifica, principalmente, por la posibilidad de obtener mezclas eutécticas con punto de fusión relativamente bajo. Los componentes menores, la presencia de los cuales puede ser perjudicial, son: magnesia (MgO), óxido potásico (K_2O), óxido sódico (Na_2O) y azufre, bajo la forma de sulfuros [4].

En el caso del clínker de Cemento Portland Ordinario (CPO), que actualmente es el tipo de cemento más utilizado, los silicatos suman entre el 60-80% de los componentes, el silicato tricálcico o alita (C_3S) es el de mayor proporción y el silicato bicálcico o belita (C_2S) es el de menor proporción. El resto de los componentes mayoritarios son el aluminato tricálcico o felita (C_3A) y el ferritoaluminato tetracálcico o celita (C_4AF). Una composición mineralógica típica de un CPO puede ser, 60% Alita, 20% de Belita, 6% de Aluminato, 12% de Ferritoaluminato cálcico y 2% de componentes minoritarios [5].

- Alita: Formada principalmente por SC_3 , apareciendo bajo la forma de cristales biaxiales, incoloros, de baja refringencia, con contornos

- poligonales [4].
- Belita: Preponderantemente formada por SC_2 se presenta bajo el aspecto de granos redondeados sin forma cristalina bien definida, color castaño y elevada birrefringencia, presentando colores de interferencia. Se presentan estrías con frecuencia que, según determinaciones de Le Chatelier, forman un ángulo de 60° . Según la temperatura a que se mantenga, la belita se puede presentar bajo cuatro formas alotrópicas diferentes (α , α' , β , γ). El paso de una a otra forma tiene lugar a temperaturas diferentes, según sea por calentamiento o por enfriamiento, por los fenómenos bien conocidos de recalentamiento o sobreenfriamiento necesarios para la aparición de la entalpía libre suficiente para vencer la resistencia a la transformación, función de las diferentes entalpías libres de las dos formas y de la resistencia a la difusión a cada temperatura. Las formas α' y β son las más frecuentes en el cemento portland [4].
- Celita: Llena los intervalos existentes entre los cristales de alita y belita. Color anaranjado o castaño verdoso. Elevada birrefringencia [4].
- Felita: Se describe como biaxial, incolora y de fuerte birrefringencia, con forma redondeada, estriada o alargada [4].

El nuevo tipo de eco-cemento estudiado se basa principalmente en la inversión de la relación alita-belita, teniendo en las nuevas dosificaciones propuestas una cantidad de belita del 60-65% y una cantidad de alita del 9-14%, lo cual lleva intrínsecamente una disminución de la temperatura de clinkerización, al necesitar la belita una menor disminución para su formación, y por lo tanto una menor cantidad de combustible en el proceso de fabricación, todo lo cual conlleva una disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero.

En el caso de los residuos industriales, se han tenido en cuenta residuos que, según su composición química, permitan en primer lugar sustituir total o parcialmente la cantidad de materia prima (arcillas y piedra caliza) a utilizar, teniendo además en cuenta la cantidad de los mismos que se produce y se deposita en vertedero. En general, todo material de origen mineral o subproducto industrial que contenga entre sus componentes principales cal, sílice, alúmina y óxido de hierro se puede usar como materia prima [6]. De esta forma, los residuos que se han estudiado en las nuevas dosificaciones de eco-cemento con alto porcentaje en belita son la chamota, los lodos de corte de bloques y pulido de tablas de mármol y el PAVAL.

Chamota.

En la industria cerámica podemos distinguir entre cerámicas tradicionales y cerámicas técnicas. En el caso de los materiales cerámicos tradicionales, estos están basados en la cocción de arcillas a diferentes temperaturas, en función de las características necesarias a obtener, a gran escala, siendo los principales productos fabricados los ladrillos de construcción, los adoquines, las tejas, los tableros cerámicos, las bovedillas, etc. Uno de los principales residuos generados en la producción de estos productos cerámicos son las piezas rotas, agrietadas, con defectos superficiales y/o mal cocidas. Este tipo de elementos cerámicos pueden ser sometidos a procesos mecánicos para disminuir su granulometría y, actualmente, un gran porcentaje de su producción es depositada en vertederos controlados.

Como se ha indicado, este tipo de piezas se pueden someter a procesos mecánicos para disminuir su granulometría, pudiendo denominarse estas partículas de

cerámica cocida triturada y de pequeña granulometría como “chamota”. Por tanto, es un residuo sólido que se produce durante la fabricación de piezas cerámicas [7]. Una de las principales características de la chamota es que se puede utilizar como desengrasante en pastas cerámicas, ya que reducen la excesiva plasticidad de algunas arcillas al no retener tanta cantidad de agua. La chamota tiene la característica de no contraerse al mezclarse, ya que al ser arcilla cocida, en el proceso de cocción ha perdido toda su agua de constitución.

Según la Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos, el código LER en el que se puede clasificar la chamota se encuentra dentro del grupo “10 12 Residuos de la fabricación de productos cerámicos, ladrillos, tejas y materiales de construcción”, concretamente con el código “10 12 08 Residuos de cerámica, ladrillos, tejas y materiales de construcción (después del proceso de cocción)” [8].

Lodos de corte de bloques y pulido de tablas de mármol.

Las rocas que, tras un proceso de elaboración, son aptas para utilizar como materiales nobles de construcción, elementos de ornamentación, arte funerario o escultórico y objetos artísticos variados, conservando íntegramente su composición, textura y propiedades fisicoquímicas, se denominan piedra natural o roca ornamental, siendo uno de los principales grupos de rocas ornamentales los denominados Mármoles, junto con los Granitos y Pizarras [9].

El mármol es una roca carbonatada metamórfica que se compone principalmente de calcita y/o dolomita en un porcentaje que supera el 90%. Los principales países productores de mármol en el mundo son Italia, China, Irán, Turquía y España, teniendo en España la llamada “Comarca del Mármol”, situada en la provincia de Almería y donde se concentra una de las mayores provincias productoras del mundo. Además de Andalucía, en España las Comunidades Autónomas que mayor producción de mármol realizan son la Comunidad Valenciana, Murcia y Cataluña [9].

Para el proceso de extracción de los bloques de mármol en cantera se utilizan métodos como el uso de explosivos o el uso de rozadoras de hilo diamantado, que consisten básicamente en un cable de acero con polvo de diamante, el cual mediante un proceso de rozamiento con la roca la va cortando hasta obtener el bloque con las dimensiones deseadas o permitidas según el tipo de yacimiento. Una vez extraído el bloque de mármol, se traslada el mismo hasta la fábrica para su transformación dimensional en función de las necesidades de la empresa. Para esto se utilizan los denominados telares o cortabloques, dependiendo de las características del bloque de mármol (dimensiones, calidad en el corte de las caras del bloque en el proceso de extracción) y, por tanto, del tipo de material que vayamos a obtener (tablas o losas). En el caso de los telares se utilizan flejes diamantados para el proceso de corte, mientras que en el caso de los cortabloques se utilizan discos diamantados de gran diámetro, todo ello con el afán de aprovechar al máximo la cantidad de mármol del bloque y generar los menores residuos posibles. Se estima que durante el proceso de corte de bloques para producir placas de 20 mm de espesor se pierden entre 20-25% de la masa del bloque en forma de residuo [9]. Finalmente, se procede al proceso de pulido de las tablas de mármol, aunque también se les pueden dar otro tipo de acabados para lo que se utilizan los procesos de amolado, envejecido, abujardado, arenado y escarfilado, conformando de esta forma el aspecto final a las tablas de mármol y procediendo a su venta. Se estima que, durante el proceso de pulido de las tablas, se pierde aproximadamente 0,2 cm de grosor de cada tabla [9]. Durante todo el proceso indicado

desde la extracción del bloque de mármol en la cantera hasta el tratamiento final de las tablas de mármol y su puesta en venta, se generan dos tipos de residuos inertes: los recortes y lodos. Los recortes son fragmentos de mayor tamaño, que generalmente se reutilizan para la fabricación de áridos de construcción. En el caso de los lodos, estos se eliminan generalmente en vertederos controlados tras el proceso de separación del agua del proceso anteriormente indicado en balsas de evaporación o mediante filtros prensa, obteniendo una relación aproximada de 80% partículas finas y 20% agua. La producción de residuo seco corresponde aproximadamente a 200 kg por metro cúbico de mármol tratado [9].

Según la Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos, el código LER en el que se pueden clasificar los lodos de corte de bloques y pulido de tablas de mármol se encuentra dentro del grupo "01 04 Residuos de la transformación física y química de minerales no metálicos", concretamente con el código "01 04 13 Residuos del corte y serrado de piedra distintos de los mencionados en el código 01 04 07", ya que no contienen sustancias peligrosas procedentes de la transformación física y química de minerales no metálicos [8].

PAVAL.

El aluminio es el elemento más abundante de la corteza terrestre tras el oxígeno y el silicio, así como el segundo metal más utilizado tras el hierro, teniendo como una de sus principales ventajas que es completamente reciclable en ciclos cuasi infinitos, sin pérdida de calidad, posibilitando la producción secundaria de aluminio, lo cual permite un ahorro de hasta el 95% en el consumo energético respecto al que sería necesario para la producción de aluminio primario [10]. Como productos resultantes de la producción de aluminio secundario, se obtiene aproximadamente por cada tonelada de aluminio secundario 0,5 t de escoria salina, y por cada tonelada de esta última, se recupera 0,05 t de metal, 0,45 t de fundentes y 0,5 t de PAVAL (Figura 1) [10].

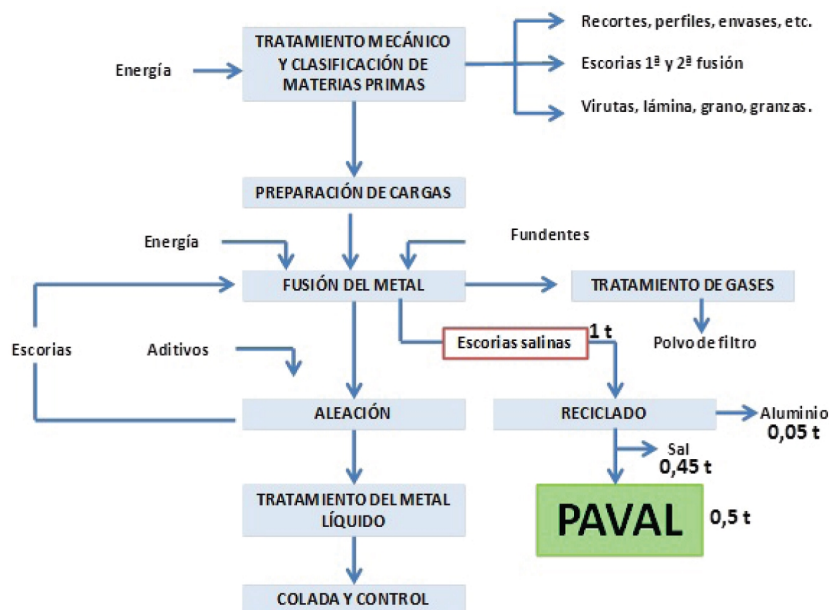


Figura 1. Esquema de fabricación del aluminio secundario y obtención del PAVAL por tonelada de escoria salina [10].

Las escorias salinas de la producción secundaria del aluminio se generan cuando

se usan mezclas de cloruro de sodio y de potasio para cubrir el material fundido, prevenir la oxidación, incrementar el rendimiento y aumentar la eficiencia térmica en hornos rotativos. Dependiendo de la mezcla de materia prima y del tipo de horno rotativo utilizado, la cantidad de escorias salinas producidas por tonelada de aluminio secundario es muy variable, dependiendo de la pureza de la materia prima y de la cantidad de sales fundentes necesarias [11].

Estas escorias salinas son residuos peligrosos y no pueden ser vertidas directamente debido a su alta reactividad con el agua, a que se emiten gases y al peligro de que las sustancias tóxicas se lixivien, por lo que tienen que ser tratadas. La recuperación de las escorias salinas es la alternativa al vertido y tiene como objeto separar el aluminio metálico y la sal de los contaminantes para poder reutilizar todos los componentes [11].

2. Experimental.

2.1. Materiales.

Los materiales utilizados en esta investigación han procedido en su mayor parte de la provincia de Jaén (arcillas, caliza y chamota), con la intención de estudiar la posibilidad de fabricar cementos con alto porcentaje en silicato bicálcico (belita) utilizando materiales de la zona para conseguir la menor huella de carbono posible al ahorrar en el transporte de los mismos hasta el centro de producción y, por tanto, limitar las emisiones de CO₂, NO_x y partículas debidas a este concepto. En el caso de los materiales que no se han indicado anteriormente, como los lodos de corte de bloques y pulido de tablas de mármol y del PAVAL, se debe a que estos materiales no se han podido encontrar en las condiciones necesarias en la provincia de Jaén. A continuación, se procederá a indicar las características de cada uno de ellos.

Arcillas roja, negra y rubia.

Las arcillas seleccionadas, en este caso arcilla roja, arcilla negra y arcilla rubia, provienen en su totalidad de la localidad de Bailén (Jaén), la cual es característica por la gran cantidad de empresas dedicadas al sector cerámico que acumula. Concretamente, las arcillas provienen de las canteras que la mercantil Arcillas Bailén, S.L., posee en dicha localidad. Las arcillas se extraen directamente del frente de explotación mediante retroexcavadora y transportadas mediante dumper hasta su acopio en función del tipo de arcilla del que se trate. De dichos acopios se seleccionó la cantidad necesaria para realizar la investigación, ensacándola y transportándola hasta el laboratorio de la Universidad de Jaén.

Piedra caliza.

La piedra caliza ha sido proporcionada por la mercantil ARIDOS ANAYA, S.L., de las explotaciones mineras que la misma posee en la localidad de Castellar (Jaén), concretamente de los Recursos Mineros de la Sección A) "ANAYA" y de la Sección C) "CASTELLAR ANAYA". Esta piedra caliza ha sido extraída mediante voladura del frente de explotación, siendo posteriormente clasificada mediante retroexcavadora y transportada mediante dumper hasta la planta de tratamiento que la misma posee dentro del Recurso Minero de la Sección C) "CASTELLAR ANAYA", para ser molida y clasificada granulométricamente utilizando medios mecánicos hasta su acopio final, ensacada hasta el laboratorio de la Universidad de Jaén.

Chamota.

En el caso de la chamota, como se ha indicado anteriormente, nos estamos refiriendo a polvo cerámico proveniente de fragmentos cerámicos de piezas defectuosas (ladrillos, tejas, etc.), y que, por tanto, se consideran residuos del proceso productivo, aunque en este caso en concreto son fragmentos de ladrillos de construcción, los cuales han sido sinterizados a una temperatura de 950°C. Estas piezas de ladrillos defectuosos, y que actualmente se retiran a vertedero, han sido proporcionadas por la mercantil Ladrillos Bailén, S.A., empresa que se encuentra en el municipio de Bailén (Jaén). Tal y como podemos comprobar por la localización de la misma, el tipo de arcilla que se ha utilizado para realizar los ladrillos cerámicos será la misma que la utilizada en este trabajo de investigación para la fabricación del clínker de cemento con alto contenido en silicato bicalcico, al proceder de las canteras de la misma zona.

Lodos de corte de bloques y pulido de tablas de mármol.

Los lodos de corte de bloques y pulido de tablas de mármol provienen de la Comunidad Autónoma de Murcia, concretamente de la localidad de Cehegín situada al Noroeste de la Comunidad Autónoma. Dicho residuo ha sido proporcionado como residuo seco, tal y como se deposita en vertedero.

PAVAL.

El óxido de aluminio o PAVAL ha sido proporcionado por la mercantil BEFESA, la cual es una de las principales empresas que se dedican a la valorización de escorias salinas en Europa. Concretamente, la planta de la que proviene el PAVAL es la planta que la mercantil posee en la localidad española de Valladolid, aunque también es producido en otras plantas del grupo bajo denominaciones diferentes; Alemania (SEROX) y Reino Unido (BFA).

2.2. Caracterización de las materias primas y residuos industriales.

Las técnicas y equipos utilizados para la caracterización de las materias primas y de los residuos industriales poseen las siguientes características:

- Difracción de Rayos X: Las fases mineralógicas cristalinas se determinan utilizando un difractómetro X'PERT PRO de PANalytical a 36 kV y 26 mA con un filtro de Ni radiación CuK (alpha) α y un monocromador de grafito. El rango 2θ usado es entre 3 y 70°, tamaño de paso a 0.03° (2theta), velocidad de escaneo de 0.05/240 (2theta/s) y el tiempo de cómputo a 240 s. La rendija de divergencia fue de 1/2 (°theta) y el antiscatter fue de 1/4 (°2 theta) con un detector X'Celerator.
- Fluorescencia de Rayos X: La composición química se determina mediante un espectrómetro Philips Magix Pro XRF modelo PW-2440.
- Análisis térmico: Se han realizado los ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Termogravimetría (TG) utilizando un equipo NETZSCH STA 449F3 JUPITER. Las materias primas y residuos se introducen en crisol de alúmina con tapa perforada. El rango de temperaturas estudiadas es de 30-1390°C con una rampa de incremento de temperatura de 10°C/min. Se utiliza una atmósfera de gas inerte de nitrógeno. Finalmente, los resultados se interpretan utilizando el software NETZSCH Proteus.

2.3. Estudio de dosificaciones y proceso de fabricación del clínker de eco-cemento.

2.3.1. Ecuaciones de Bogue modificadas.

Para la estimación de las fases mineralógicas formadas acorde a las Ecuaciones de Bogue, así como los límites impuestos por los índices de calidad, como el Índice de Saturación de Cal (LSF), Módulo de Fundentes (AM) y Módulo de Sílice (SM), se construyó una hoja de cálculo utilizando el software Microsoft Excel®. Las Ecuaciones de Bogue utilizadas son las siguientes:

- $C3S = 4.0710 \cdot CaO - 7.6024 \cdot SiO_2 - 1.4297 \cdot Fe_2O_3 - 6.7187 \cdot Al_2O_3$
- $C2S = 8.6024 \cdot SiO_2 + 1.0785 \cdot Fe_2O_3 + 5.0683 \cdot Al_2O_3 - 3.0710 \cdot CaO$
- $C3A = 2.6504 \cdot Al_2O_3 - 1.6920 \cdot Fe_2O_3$
- $C4AF = 3.0432 \cdot Fe_2O_3$

Las ecuaciones utilizadas para el cálculo de los índices de calidad, Índice de Saturación en Cal (LSF), Módulo de Fundentes (AM) y Módulo de Silicatos (SM), son las siguientes:

- $LSF = (100 \cdot CaO) / (2.8 \cdot SiO_2 + 1.18 \cdot Al_2O_3 + 0.65 \cdot Fe_2O_3)$
- $AM = Al_2O_3 / Fe_2O_3$
- $SM = SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$

Los principales objetivos son conseguir una dosificación de clínker con una cantidad de belita del 60-65% y una cantidad de alita del 9-14%, así como mantener el LSF en el rango de 77-80%, específico para cementos belíticos, con el objetivo de conseguir cementos hidráulicos de alta calidad.

2.3.2. Preparación de los materiales, fabricación de pellets y clinkerización a diferentes temperaturas.

Una vez que se reciben las materias primas y residuos en el laboratorio, ensacados cada uno de ellos por separado para no alterar su composición, y debido a que la naturaleza de la que proviene cada uno de ellos y sus condiciones son diferentes, es necesario moler y prehomogeneizar todos ellos, para conseguir una composición química y condiciones constantes en todos ellos. En este sentido, los materiales son secados en una estufa de laboratorio a una temperatura constante de 105°C durante un mínimo de 24 horas para eliminar la humedad de los mismos. A partir de ahí, todos ellos son molidos utilizando un molino de bolas planetario de laboratorio y tamizados, utilizando a partir de ahora en nuestro proceso la fracción que pasa por el tamiz de 100 micras (μm). El control del tamaño de partícula es importante porque influye en las características físicas y mecánicas del producto final [12].

Una vez que los materiales han sido homogeneizados en humedad y tamaño de partículas, estos se envían a analizar según los métodos indicados anteriormente, para, según los resultados obtenidos, estudiar las Ecuaciones de Bogue y desarrollar las dosificaciones para los distintos tipos de clínker de eco-cemento.

Cuando las dosificaciones han sido definidas, se procede a pesar en una balanza de precisión de laboratorio la cantidad de cada una de las materias primas (arcillas roja, negra y amarilla y piedra caliza) y de los residuos (chamota, lodos de corte de bloques y pulido de mármol o PAVAL) en función de la proporción determinada, para posteriormente mezclarlo y homogeneizarlo, formando la harina cruda o crudo.

Una vez que la harina cruda o crudo se encuentra preparado, el siguiente paso

es comenzar a amasarlo manualmente con la mínima cantidad de agua destilada necesaria para conformar una pasta maleable y de esta forma poder realizar manualmente los pellets esféricos, los cuales tendrán un diámetro aproximado de 15-20 mm (Figura 2) [13]. Estos pellets, una vez conformados, son secados en una estufa de laboratorio a 105°C para eliminar la humedad añadida con el agua destilada.



Figura 2. Proceso de fabricación de harina cruda o crudo y de conformación de pellets.

2.3.2.1. Clinkerización a diferentes temperaturas y enfriamiento del clinker de cemento.

Cuando los pellets han sido conformados y secados en estufa de laboratorio, estos están preparados para el proceso de clinkerización. En este estudio se han realizado procesos de clinkerización a diferentes temperaturas, concretamente a 1300°C, 1330°C, 1360°C y 1390°C. El motivo de clinkerizar a diferentes temperaturas los pellets se debe a que en este rango de temperatura las fases mineralógicas belita y alita han debido de formarse completamente en condiciones normales, y el fin del estudio es conseguir la cantidad calculada de cada una de las fases mineralógicas según las Ecuaciones de Bogue Modificadas a la menor temperatura posible, para de esta forma disminuir todo lo posible la cantidad de combustible necesaria y disminuir en general las emisiones a la atmosfera. De esta forma, se estudiarán los resultados obtenidos para cada tipo de clinker de eco-cemento en un rango de temperaturas de 1300°C-1390°C.

El proceso de clinkerización, independientemente de la temperatura final, es común. Inicialmente se introducen los pellets en un crisol de magnesia-cromo [14] y se tapan con una cubierta del mismo material que el crisol. Este crisol se introduce en un horno Nabertherm modelo HT 08/17, el cual utiliza resistencias de Silicio de Molibdeno y es capaz de alcanzar la temperatura máxima de 1750°C. El proceso de clinkerización se compone de las siguientes etapas:

- 1º etapa: Subida desde Tª ambiente hasta 1000°C (1 hora de subida).
- 2º etapa: Mantenimiento a 1000°C (30 minutos de mantenimiento).
- 3º etapa: Subida desde 1000°C hasta temperatura final (8°C por minuto).
- 4º etapa: Mantenimiento a máxima temperatura (40 minutos de mantenimiento).

Una vez que el proceso térmico ha finalizado, sin permitir que el horno pierda temperatura, el crisol se extrae del horno mediante un útil y protección contra las altas temperaturas, quitando con otro útil la cubierta del mismo y procediendo a verter el clinker al rojo vivo sobre una mesa metálica.

Uno de los procesos más importante a realizar es el enfriamiento del clinker lo más rápidamente posible utilizando aire a presión emitida por un compresor de aire y machacando el clinker a la vez mediante un martillo (Figura 3). De esta forma se dividirá

el clinker en diferentes fragmentos mientras se enfría rápidamente por el caudal de aire forzado. Este proceso se realiza para estabilizar la belita en las fases polimórficas α' - y β - C_2S y evitar la formación de γ - C_2S , que no tiene actividad hidráulica [14].



Figura 3. Proceso de clinkerización y enfriamiento del clinker de eco-cemento.

2.4. Caracterización del clinker de cemento fabricado.

Una vez que se ha obtenido el clinker, este se almacena en un desecador con gel de sílice para prevenir la hidratación del clinker y poder estudiar sus propiedades correctamente mediante los siguientes ensayos.

- Difracción de Rayos X: Las fases mineralógicas cristalinas se determinan utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance con radiación CuK (alpha) α Bragg-Brentano. El rango 2θ usado fue entre 0 y 160°.
- Análisis térmico: Se han realizados los ensayos Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Termogravimetría (TG) utilizando equipo NETZSCH STA 449F3 JUPITER. El clinker es introducido en crisol de alúmina con tapa perforada. El rango de temperaturas estudiadas es de 30-1390°C con una rampa de incremento de temperatura de 10°C/min. Se utiliza una atmósfera de gas inerte de nitrógeno. Finalmente, los resultados se interpretan utilizando el software NETZSCH Proteus. Los resultados indican mediante curva de color azul los resultados del análisis DSC y mediante curva de color verde los resultados del análisis TG.
- Microscopía óptica: Para la visualización del clinker fabricado a través de microscopía óptica, previamente se han embutido los fragmentos de clinker en resina acrílica (ClaroFast de la marca Struers), utilizando equipo PRONTOPRESS-2 de la marca Struers, con unas condiciones de calentamiento de 8 minutos a una temperatura de 185°C, de enfriamiento de 6 minutos y presión de 20 MPa. La probeta de clinker, una vez embutida, es pulida aplicando una presión de 90 N y 150 r.p.m., utilizando papeles de SiC de nº 800, 1000, 2400 y 4000 de granulometría y utilizando alcohol para lubricar en el proceso, evitando la reacción con el clinker y su hidratación [14]. Las probetas pulidas han sido visualizadas en un microscopio de luz reflejada de la marca Leitz a diferentes magnificaciones según termina su proceso de pulido, entre otros motivos para comprobar que el proceso de pulido es correcto y para comprobar la morfología del clinker de forma inicial, siendo posteriormente atacada la superficie pulida por una solución acuosa de Nital 2% (ácido nítrico y alcohol) durante 10 segundos y secado mediante aplicación de corriente de aire caliente. Una vez secada la probeta, se procede a su visualización a través de microscopio óptico a diferentes magnificaciones para comprobar las fases formadas, la morfología de los granos y el tamaño de los mismos. Para la captura de imágenes se ha utilizado una cámara

adaptada al microscopio Leitz de la marca Nikon y modelo DS-5Mc.

3. Resultados y discusión.

3.1. Materias primas y residuos industriales.

3.1.1. Difracción de Rayos X.

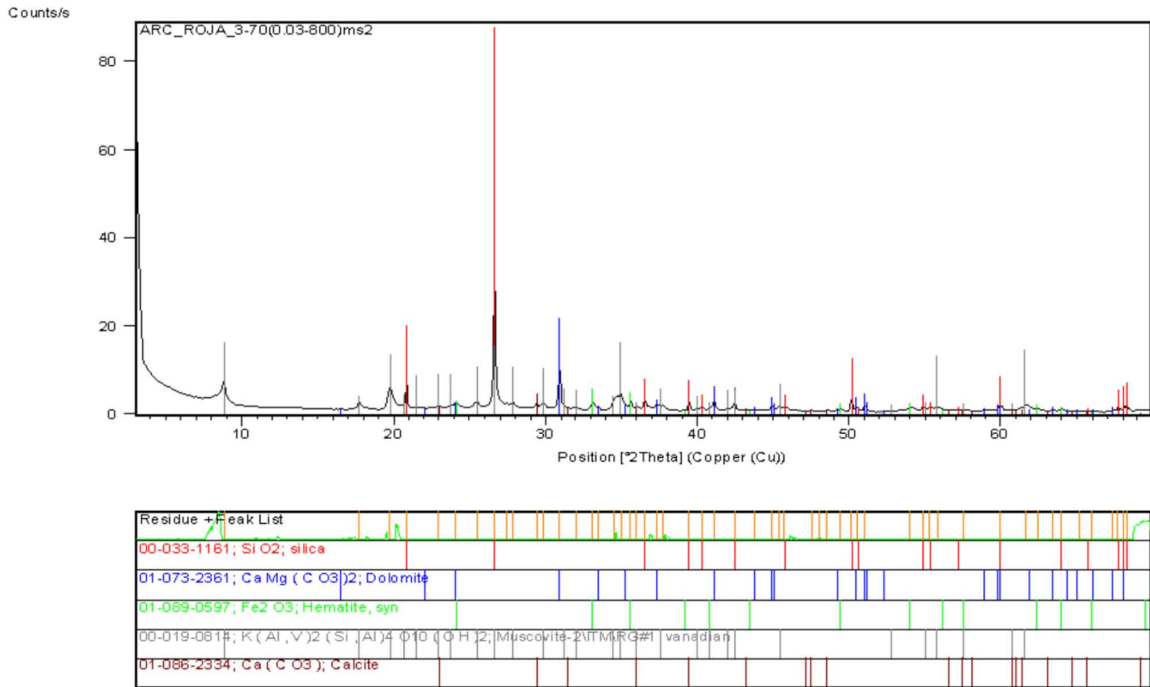


Figura 4. DRX arcilla roja Arcillas Bailén, S.L.

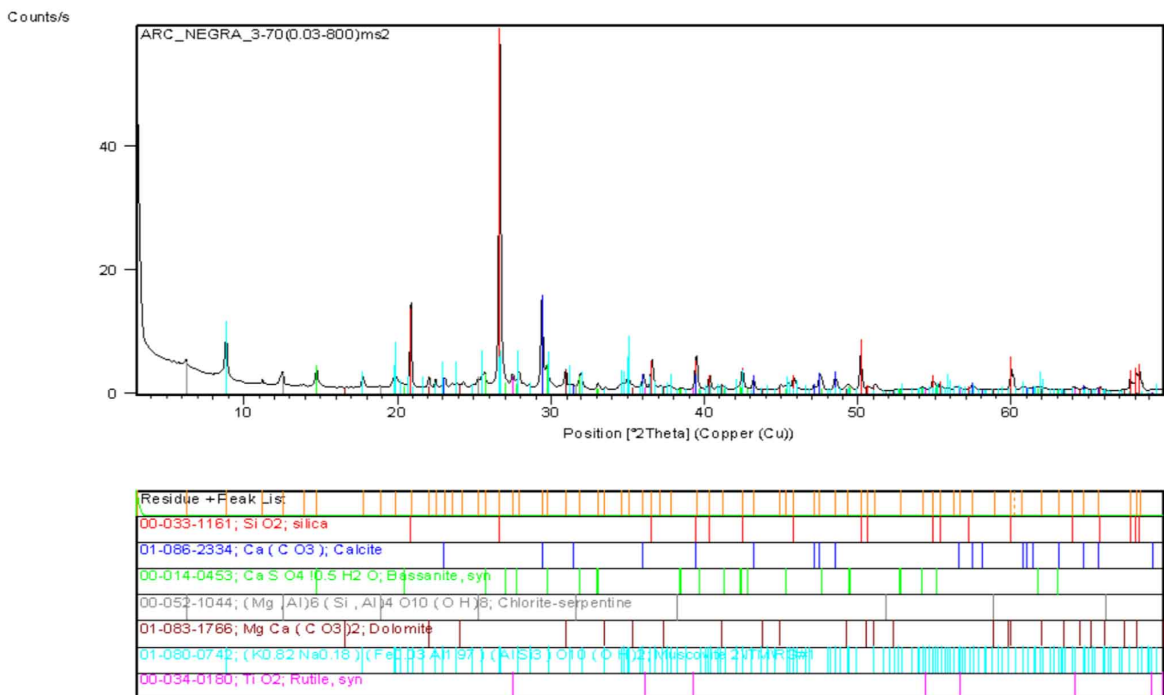


Figura 5. DRX arcilla negra Arcillas Bailén, S.L.

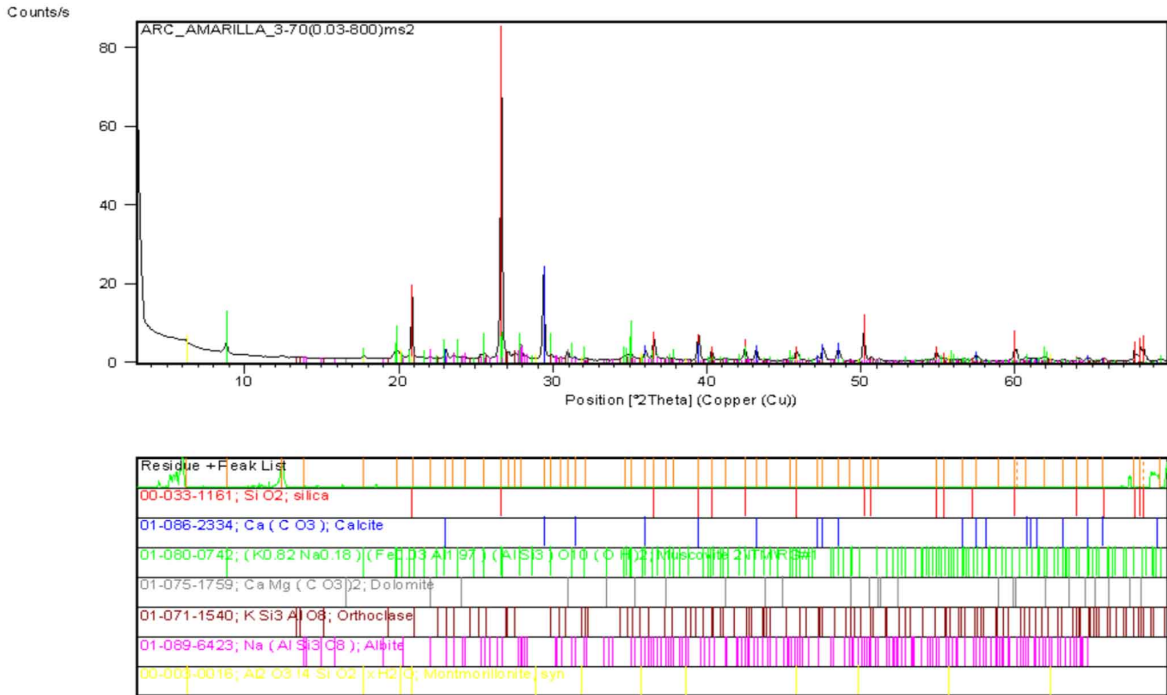


Figura 6. DRX arcilla amarilla Arcillas Bailén, S.L.

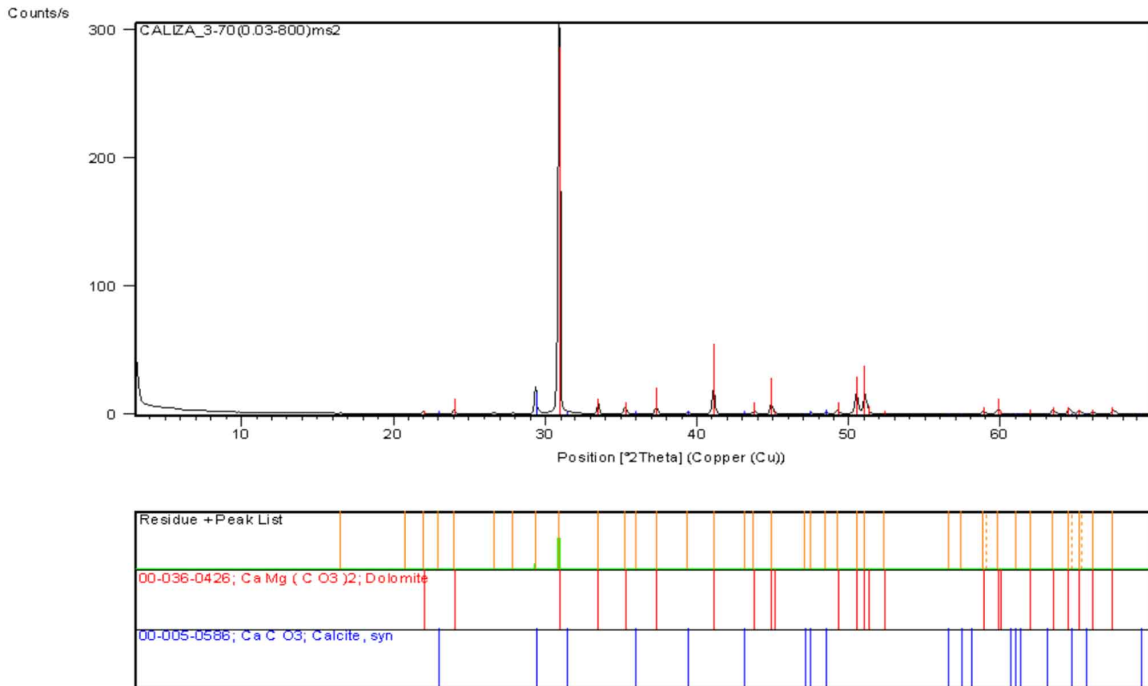


Figura 7. DRX piedra caliza ARIDOS ANAYA, S.L.

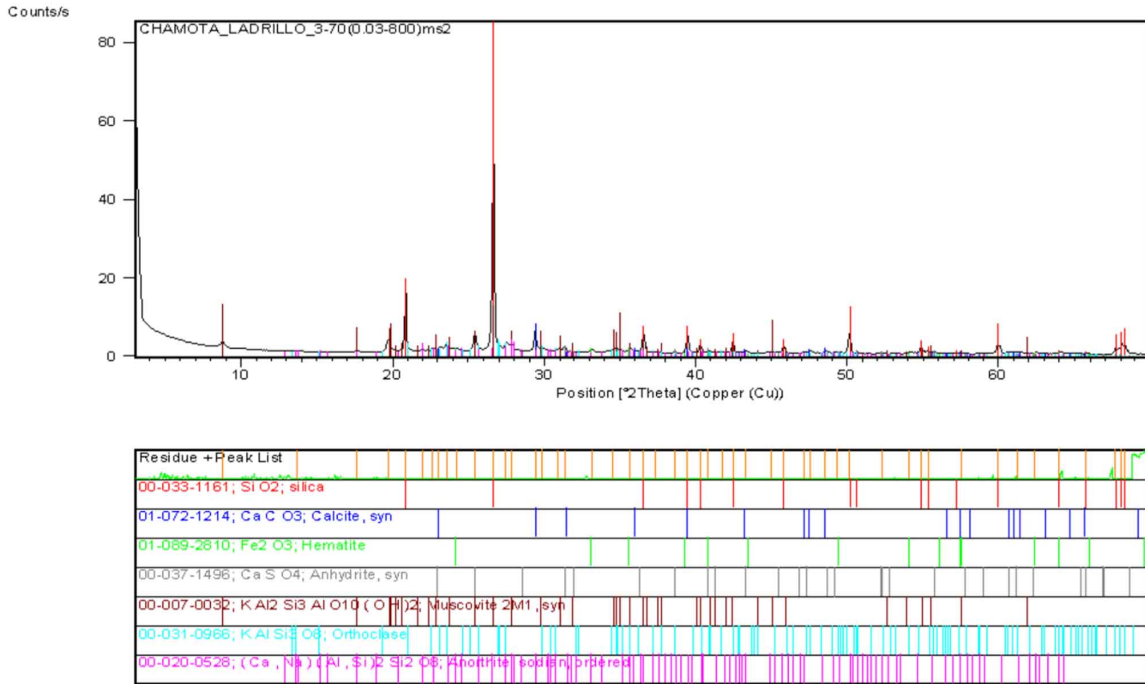


Figura 8. DRX chamota Ladrillos Bailén, S.A.

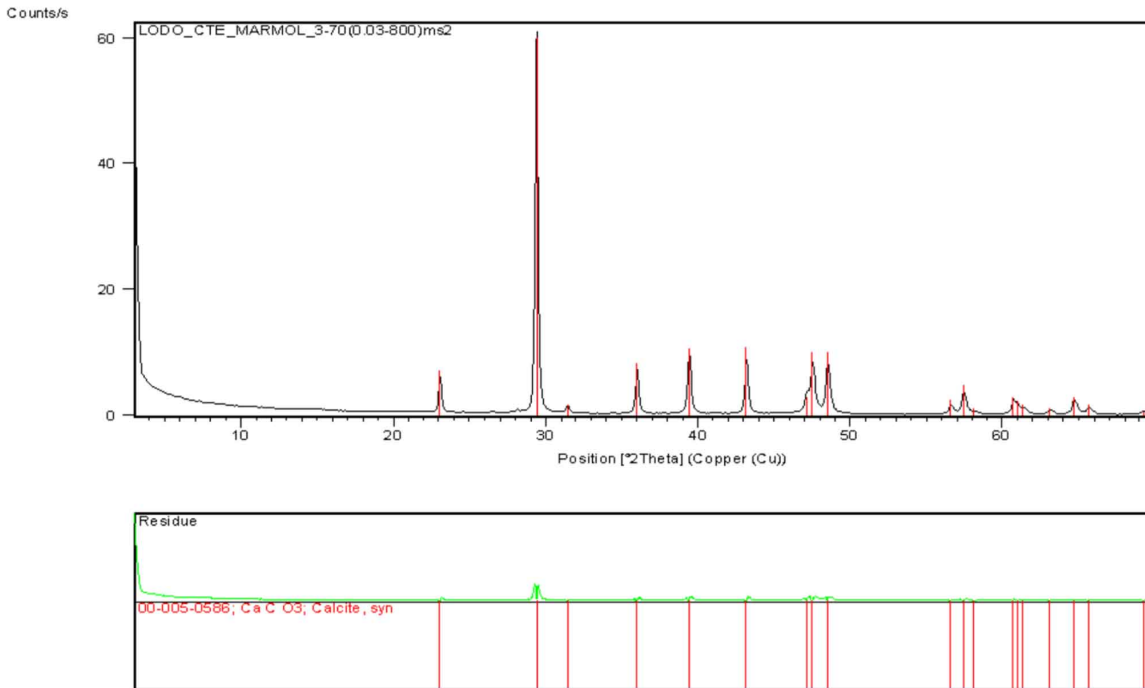


Figura 9. DRX residuo seco de lodos de corte de bloques y pulido de tablas de mármol de Cehegín.

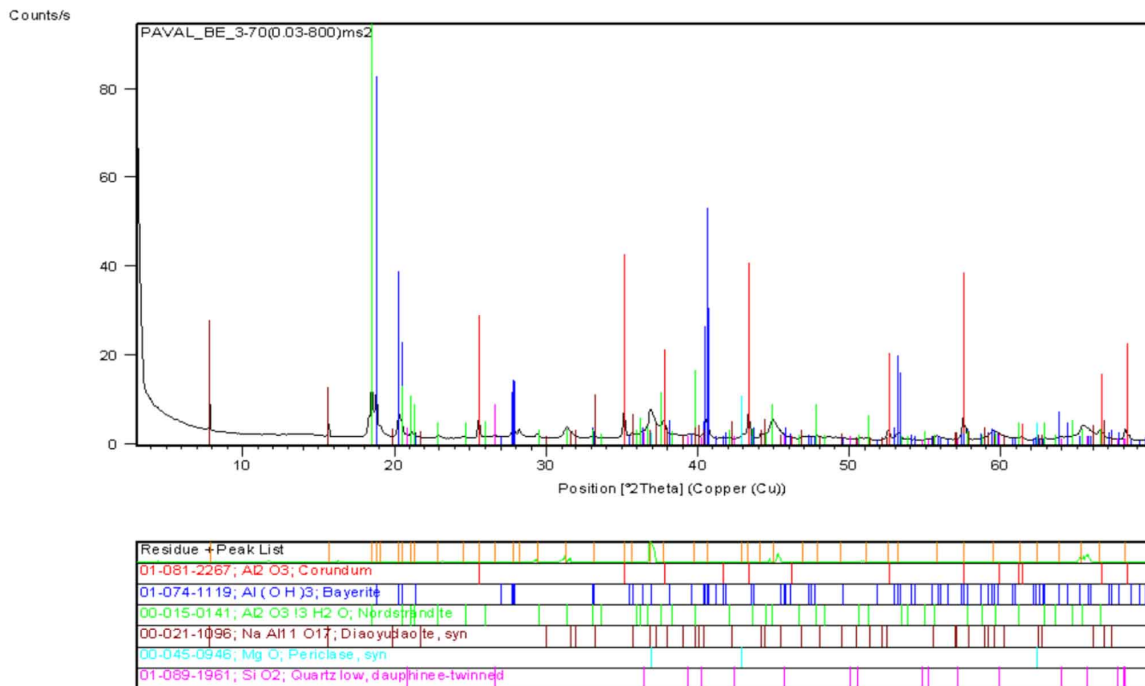


Figura 10. DRX PAVAL de BEFESA.

Para las materias primas, las fases identificadas por Difracción de Rayos X son, para la arcilla roja (Figura 4), cuarzo, calcita y dolomita, moscovita (mica, illita) y hematites, siendo además la única de las arcillas en la que se identifica esta última. En el patrón de DRX de la arcilla negra (Figura 5) se identifican las fases cuarzo, calcita y dolomita, yeso hemihidratado (bassanita), clorita, moscovita (mica, illita) y también rutilo. En el patrón de DRX de la arcilla amarilla (Figura 6) se identifican las fases cuarzo, calcita y dolomita, moscovita (mica, illita), feldespatos (albita y ortosa), así como indicios de esmectitas (montmorillonita). Finalmente, para la caliza (Figura 7), las fases identificadas por DRX son calcita y dolomita.

En el caso de los residuos industriales, las fases identificadas por DRX en la chamota (Figura 8) son cuarzo, calcita, hematites, anhidrita, mica (moscovita, illita) pero debe ser como fase deshidroxilada, feldespato, ortosa y anortita (feldespato doble de calcio y aluminio), la cual es producto del tratamiento térmico que origina la chamota. En los lodos de corte de bloques y pulido de tablas de mármol en el patrón de DRX (Figura 9) se identifica únicamente la fase calcita, la cual se ajusta perfectamente a la ficha patrón. En el caso del residuo PAVAL (Figura 10), las fases identificadas por DRX son corindón, bayerita, nordstrandita, diaoyudaolite, que es un óxido de aluminio que contiene sodio en solución sólida, además de periclase y cuarzo.

3.1.2. Fluorescencia de Rayos X.

La composición química de las materias primas y de los residuos industriales se puede observar en la Tabla 1. Las arcillas están formadas principalmente por SiO₂, destacando además en la arcilla roja su contenido en K₂O y MgO, así como un mayor contenido en Al₂O₃ y Fe₂O₃ que en las arcillas negra y amarilla. En la caliza destaca principalmente su alto contenido en MgO, lo cual se verá refrendado con los análisis térmicos y demuestra la fase dolomita observada por DRX. Para la chamota se identifica un alto contenido en SiO₂, además de importantes contenidos de CaO y Al₂O₃. En los

lodos de corte de bloques y pulido de tablas de mármol se observa la práctica totalidad de CaO, además de una pérdida por calcinación muy importante, lo cual corrobora los resultados del ensayo de DRX. Finalmente, en el caso del PAVAL, destaca su contenido en Al₂O₃ principalmente.

Tabla 1. Resultados ensayo FRX materias primas y residuos industriales.

	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	Cl	BaO	LOI
Arcilla roja	19,81	3,89	48,69	7,71	0,22	5,47	3,43	0,05	0,17	0,01	0,10	0,80	0,02	0,07	9,07
Arcilla negra	10,96	17,41	44,29	5,56	0,40	2,92	1,79	8,26	0,03	0,00	0,07	0,65	0,02	0,06	10,70
Arcilla amarilla	10,53	17,30	48,60	5,33	0,40	2,30	1,86	0,09	0,03	0,00	0,08	0,64	0,01	0,07	12,23
Caliza	0,00	34,54	0,00	0,26	0,00	0,01	19,12	0,02	0,03	2,89	0,00	0,02	0,06	0,00	46,31
Chamota	13,75	14,75	51,23	6,92	0,43	3,11	2,38	3,63	0,04	0,01	0,09	0,72	0,01	0,07	4,00
Lodos mármol	0,00	52,14	0,00	0,06	0,00	0,00	0,12	0,20	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	43,3
PAVAL	65,40	1,73	5,07	1,94	1,24	0,49	8,28	0,41	0,18	0,00	0,02	0,67	0,65	0,20	12,3

3.1.3. Análisis térmico.

El análisis TG/DSC de las arcillas roja, negra y amarilla (Figura 11-13) presenta un pico endotérmico a temperaturas comprendidas entre 0-200°C lo cual demuestra la eliminación de agua débilmente unida (deshidratación). En el rango de temperaturas comprendido entre los 200-600°C se observa una pérdida de peso atribuida a la eliminación de la materia orgánica y a la deshidroxilación de los silicatos como indican la banda exotérmica centrado a aproximadamente 380°C y la banda endotérmica centrada a aproximadamente 550°C [15,16]. La mayor pérdida de peso tiene lugar entre los 600-800°C debido a la descomposición de los carbonatos como indica el pico endotérmico centrado a aproximadamente 730-780°C. A temperaturas comprendidas entre 800-1100°C se observa una banda exotérmica asociada a la cristalización de las fases de alta temperatura. A temperaturas superiores a 1100°C no se observa pérdida de peso mostrando la curva de DSC dos endotérmicos más pronunciados en la arcilla negra que podría indicar posiblemente la formación de una fase líquida.

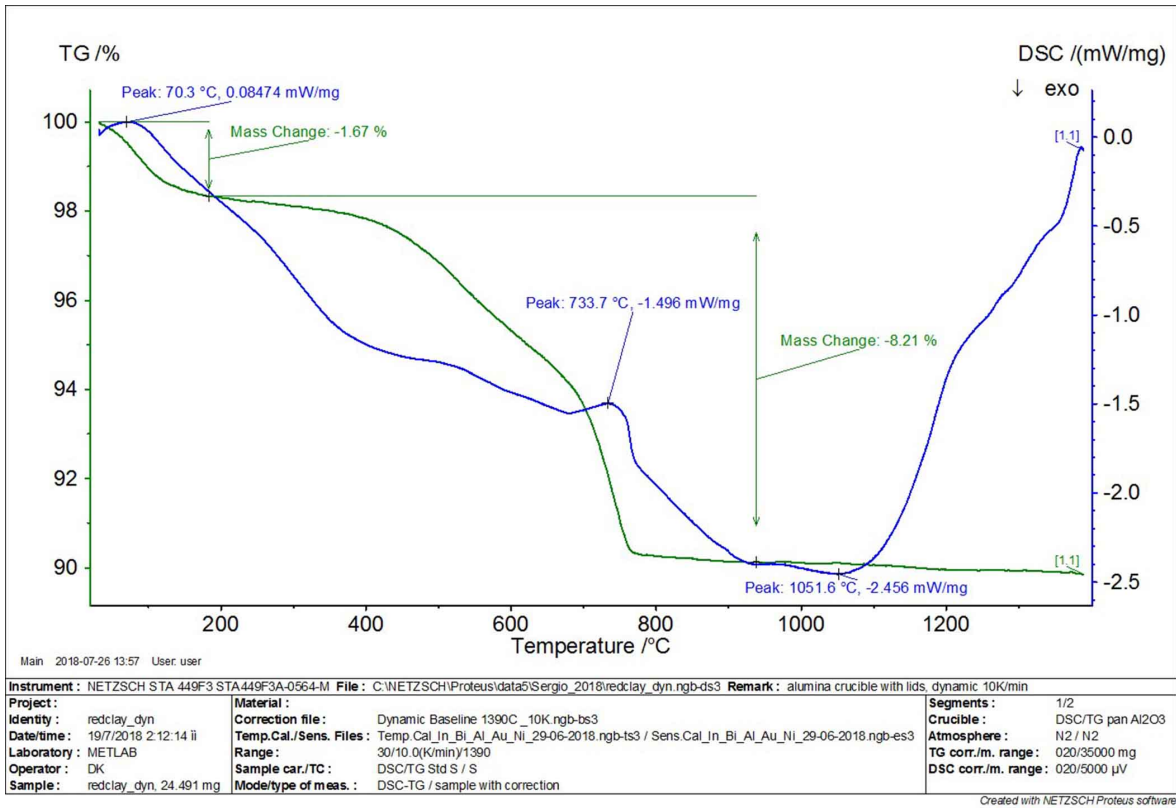


Figura 11. DSC-TG arcilla roja Arcillas Bailén, S.L.

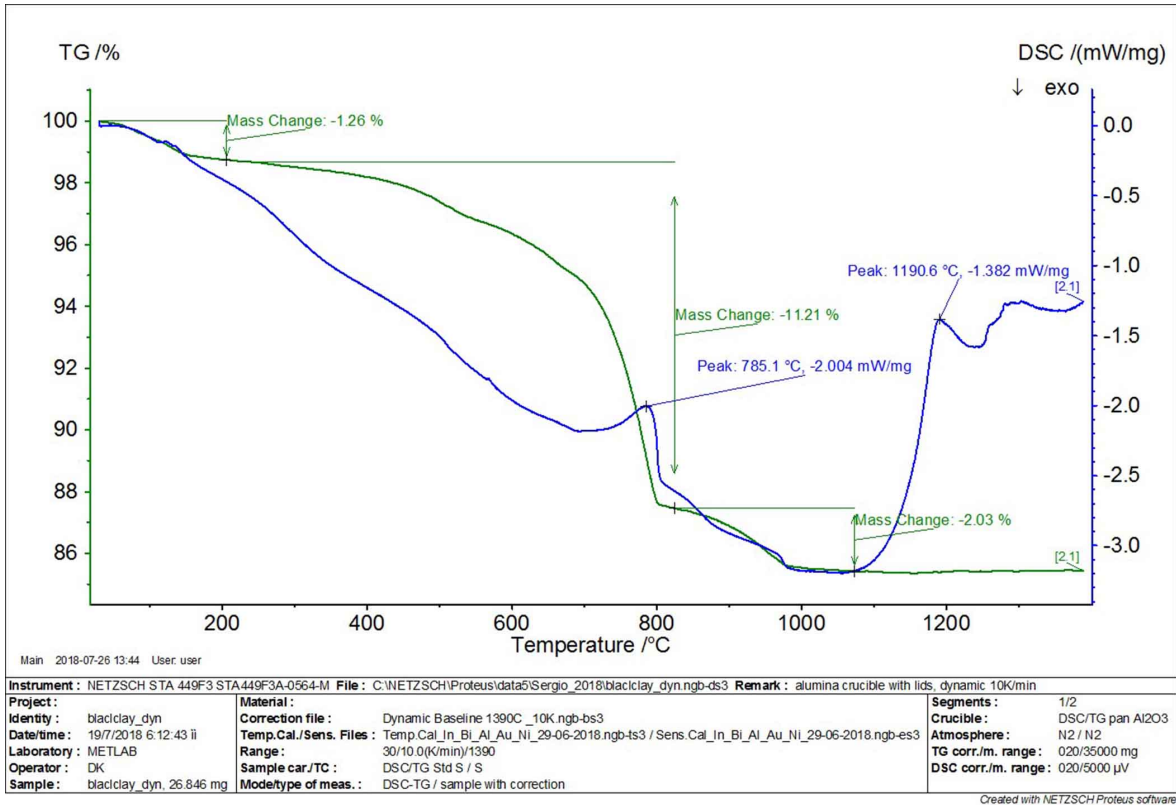


Figura 12. DSC-TG arcilla negra Arcillas Bailén, S.L.

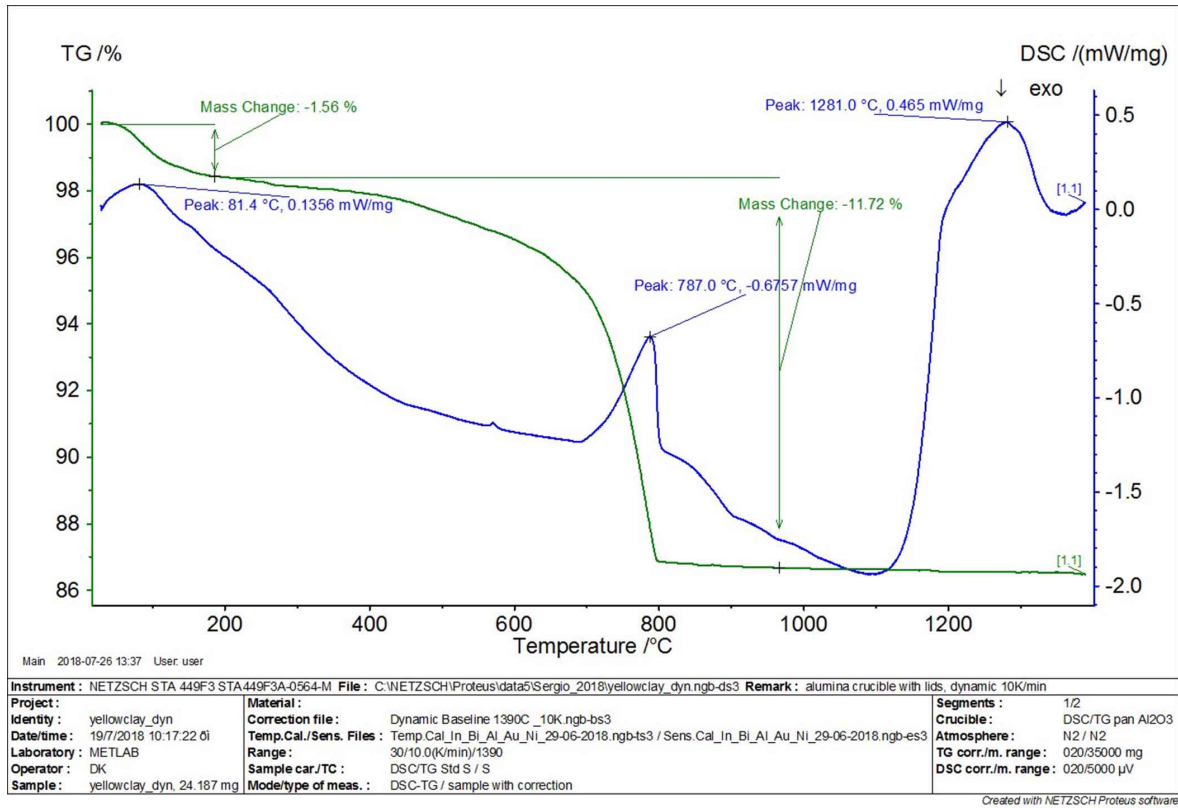


Figura 13. DSC-TG arcilla amarilla Arcillas Bailén, S.L.

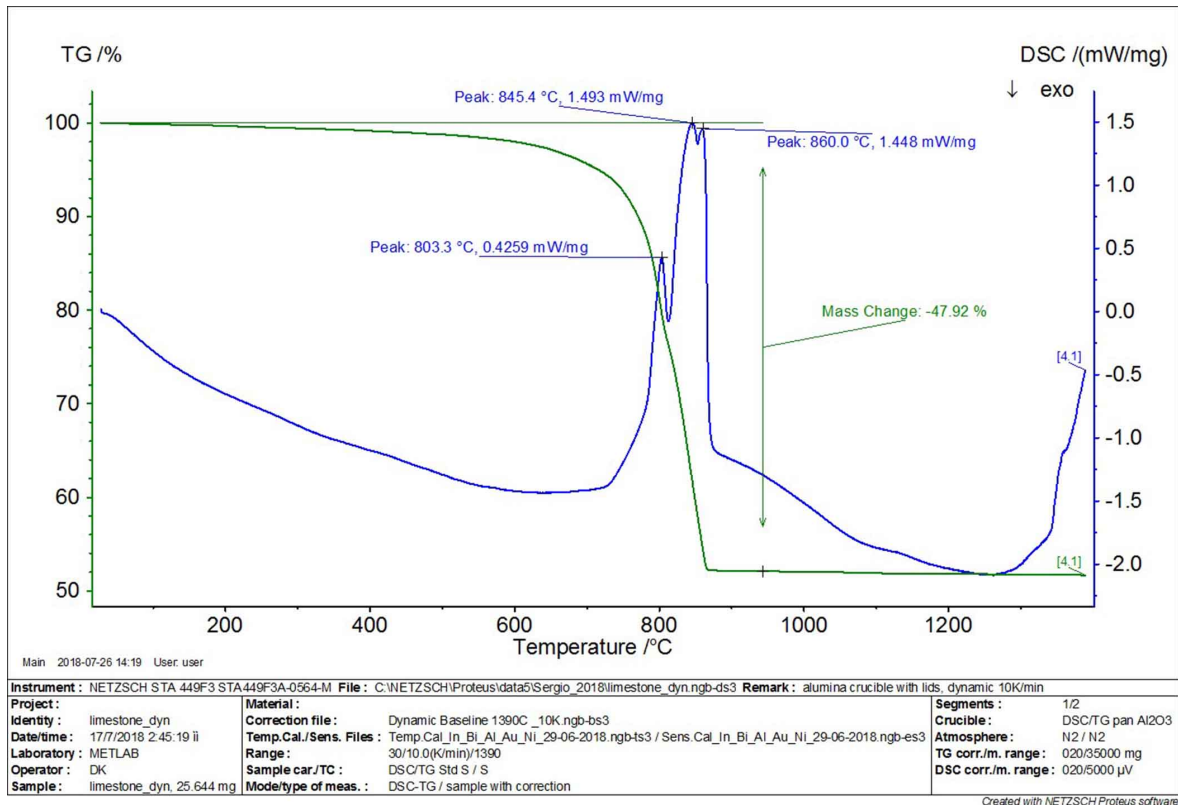


Figura 14. DSC-TG piedra caliza ARIDOS ANAYA, S.L.

En la curva termogravimétrica (Figura 14) de la caliza, que recordemos que según el análisis DRX está compuesta por calcita y dolomita, se observa una pérdida de peso aproximada del 48% hasta los 870°C, la cual es debida a la descomposición de los carbonatos asociados con magnesio y con calcio. Según el análisis DSC, la primera reacción endotérmica que se produce a 803°C se debe a la descomposición de iones de carbonato asociados con magnesio [17], produciéndose posteriormente otras dos reacciones endotérmicas a 845 y 860°C, las cuales se deben a la descomposición de iones de carbonato asociados al calcio [18].

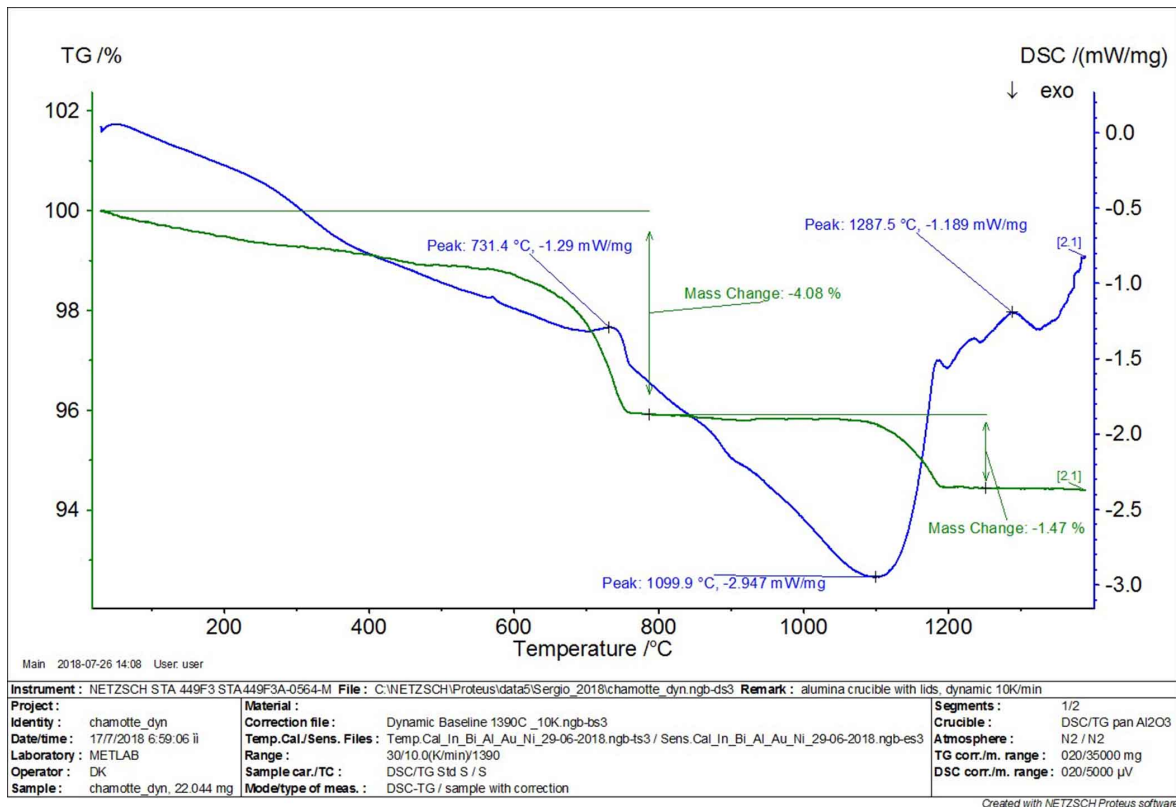


Figura 15. DSC-TG chamote Ladrillos Bailén, S.A.

En la curva termogravimétrica (Figura 15) de la chamote se observan dos inflexiones importantes que corresponden en primer lugar a la pérdida de peso debida a la descomposición de los carbonatos (4%) y una segunda pérdida de peso entre 1100°C y 1200°C (1,5%). Según el análisis DSC, podemos observar una primera deshidratación producida por calentamiento mediante una reacción endotérmica antes de 100°C liberándose así el agua de absorción, una segunda reacción endotérmica a 575°C debida a la transformación del cuarzo de Q_α en Q_β , además de una reacción endotérmica a 731°C debida a la descomposición de la calcita ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). En torno a 1100°C se produce una reacción exotérmica previsiblemente debida al proceso de formación de fases cristalinas. A temperaturas superiores a 1150°C no se observa pérdida de peso mostrando la curva de DSC tres picos endotérmicos que podrían indicar posiblemente la formación de una fase líquida.

En la curva termogravimétrica (Figura 16) del residuo seco de lodos de corte de bloques y pulido de tablas de mármol se observa una inflexión principal correspondiente a la pérdida de peso del 44% debida a la descomposición de los carbonatos. Según el análisis DSC, la presencia de calcita se infiere a través de la reacción endotérmica que

tienen lugar alrededor de 866°C.

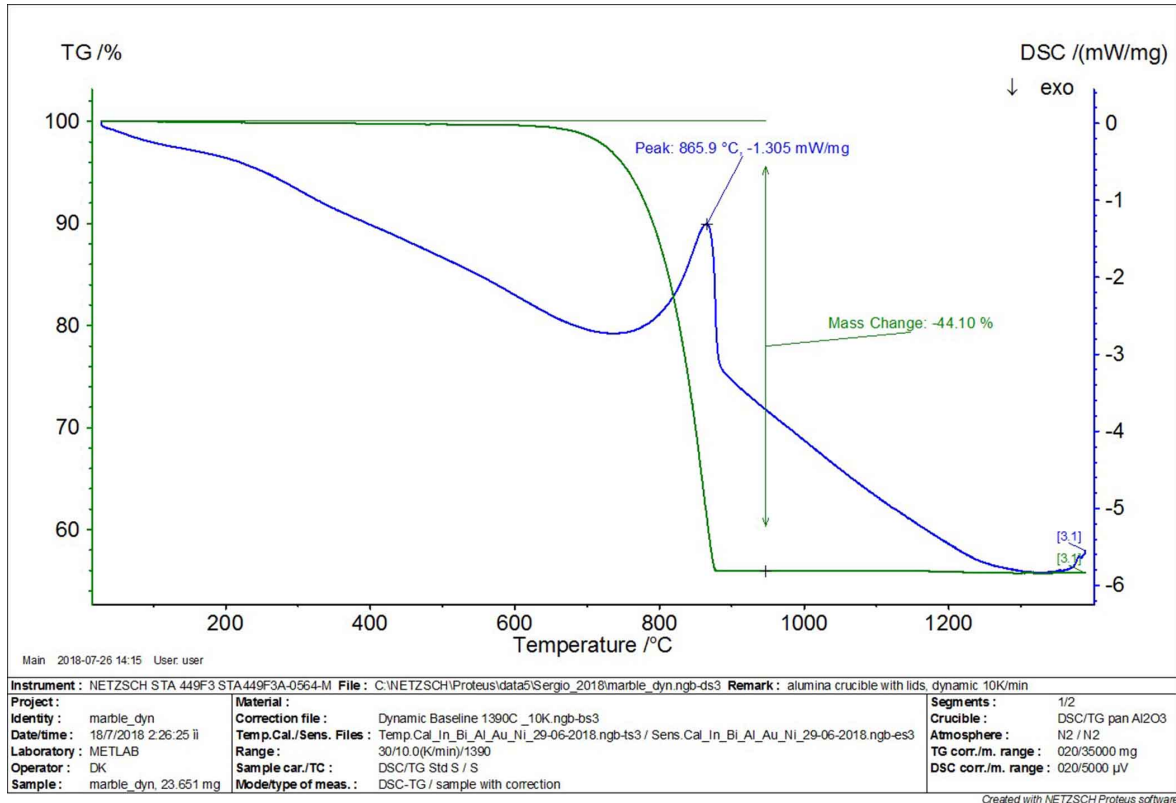


Figura 16. DSC-TG residuo seco de lodos de corte de bloques y pulido de tablas de mármol de Cehegín.

Los ensayos de TG/DSC del residuo PAVAL (Figura 17) indican una pequeña pérdida de peso entre los 30-150°C debida a la pérdida de humedad como indica la pequeña banda endotérmica centrada a 80°C. Entre los 150-375°C se observa otra pérdida de peso acompañada con un pico endotérmico centrado a 278°C que podría corresponder a la pérdida de agua estructural. Entre los 375-900°C se observan dos señales, la primera endotérmica centrada a 700°C y la segunda exotérmica centrada a 900°C, que podrían ser debidas a la pérdida de carbonatos y a cristalizaciones durante el tratamiento térmico. Entre los 900-1375°C se obtiene otra pérdida de peso con picos exotérmicos centrados a 1020°C y 1190°C debidos posiblemente a la cristalización de fases como la espinela de silicio y aluminio previa a la fase mullita.

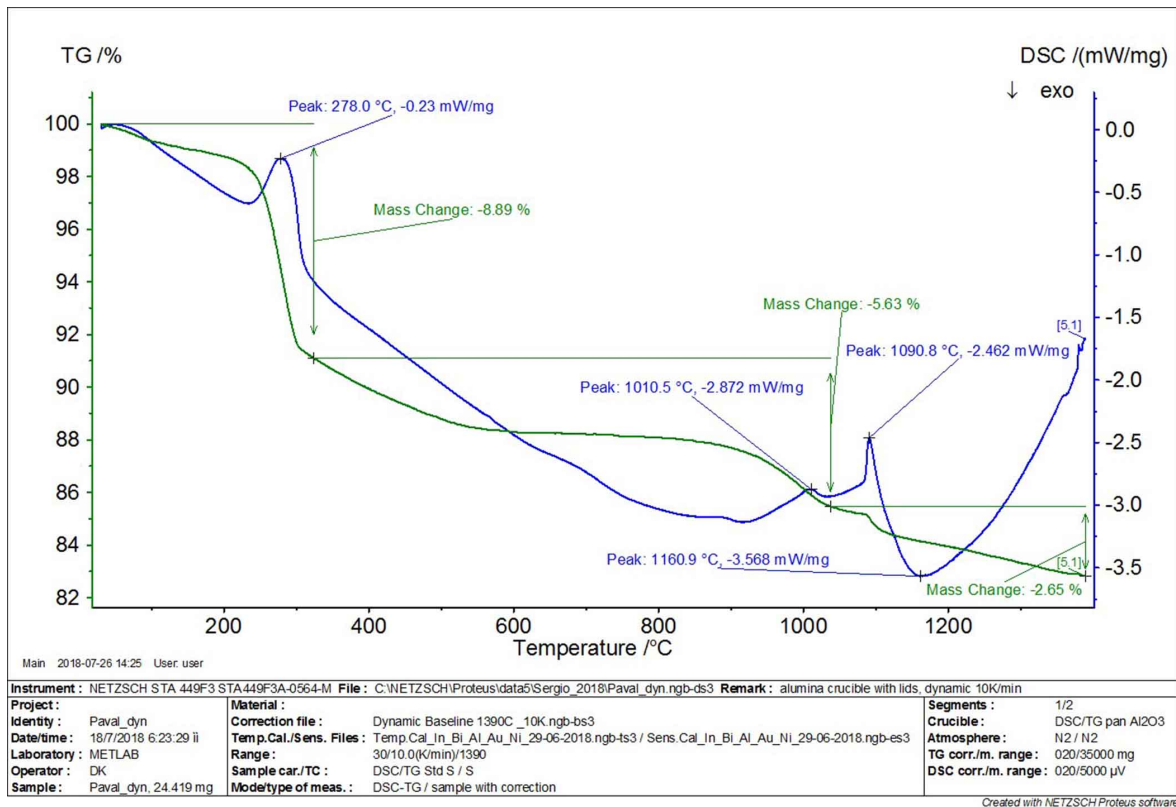


Figura 17. DSC-TG PAVAL de BEFESA.

3.2. Clínter de cemento.

3.2.1. Cálculo de dosificaciones y estudio de las Ecuaciones de Bogue modificadas.

Tabla 2. Clínter de eco-cemento sin residuos.

	WSTO
% Arcilla roja	10,66
% Arcilla negra	9,32
% Arcilla amarilla	4,17
% Caliza	75,85
% Residuo	0,00
% Alita (C ₃ S)	11,32
% Belita (C ₂ S)	62,72
% Celita (C ₄ AF)	11,73
% Felita (C ₃ A)	14,22
% Índice de Saturación de Cal (LSF)	78,00

% Módulo de Fundentes (AM)	2,03
% Módulo de Sílice (SM)	2,13
Módulo hidráulico	1,74
Standard de Cal	78,42

Tabla 3. Clinker de eco-cemento con residuo chamota.

	CMH2.5	CMH5	CMH10
% Arcilla roja	8,45	6,75	4,04
% Arcilla negra	9,20	8,59	7,96
% Arcilla amarilla	4,15	3,99	2,31
% Caliza	75,70	75,67	75,69
% Chamota	2,50	5,00	10,00
% Alita (C ₃ S)	12,37	13,10	14,05
% Belita (C ₂ S)	62,46	62,27	61,99
% Celita (C ₄ AF)	11,64	11,59	11,59
% Felita (C ₃ A)	13,54	13,04	12,37
% Índice de Saturación de Cal (LSF)	78,00	78,00	78,00
% Módulo de Fundentes (AM)	1,97	1,93	1,86
% Módulo de Sílice (SM)	2,20	2,26	2,32
Módulo hidráulico	1,75	1,75	1,76
Standard de Cal	78,40	78,38	78,36

Tabla 4. Clinker de eco-cemento con residuo seco de lodos de corte de bloques y pulido de tablas de mármol.

	MRB2.5	MRB5	MRB10
% Arcilla roja	11,00	11,00	13,00
% Arcilla negra	10,50	11,00	9,00
% Arcilla amarilla	3,00	3,00	3,00
% Caliza	73,00	70,00	65,00

% Mármol	2,50	5,00	10,00
% Alita (C ₃ S)	11,03	9,52	10,54
% Belita (C ₂ S)	62,83	64,34	62,74
% Celita (C ₄ AF)	11,75	11,72	11,71
% Felita (C ₃ A)	14,39	14,42	15,01
% Índice de Saturación de Cal (LSF)	77,99	77,49	78,11
% Módulo de Fundentes (AM)	2,04	2,05	2,11
% Módulo de Sílice (SM)	2,11	2,12	2,06
Módulo hidráulico	1,73	1,72	1,73
Standard de Cal	78,41	77,91	78,55

Tabla 5. Clinker de eco-cemento con residuo PAVAL.

	PVL2.5	PVL5
% Arcilla roja	5,00	6,00
% Arcilla negra	4,00	4,50
% Arcilla amarilla	13,50	9,50
% Caliza	75,00	75,00
% PAVAL	2,50	5,00
% Alita (C ₃ S)	7,82	0,29
% Belita (C ₂ S)	61,81	60,90
% Celita (C ₄ AF)	10,36	10,02
% Felita (C ₃ A)	20,01	28,79
% Índice de Saturación de Cal (LSF)	79,24	80,93
% Módulo de Fundentes (AM)	2,86	3,94
% Módulo de Sílice (SM)	1,80	1,31
Módulo hidráulico	1,72	1,66
Standard de Cal	79,85	81,86

3.2.2. Análisis térmico.

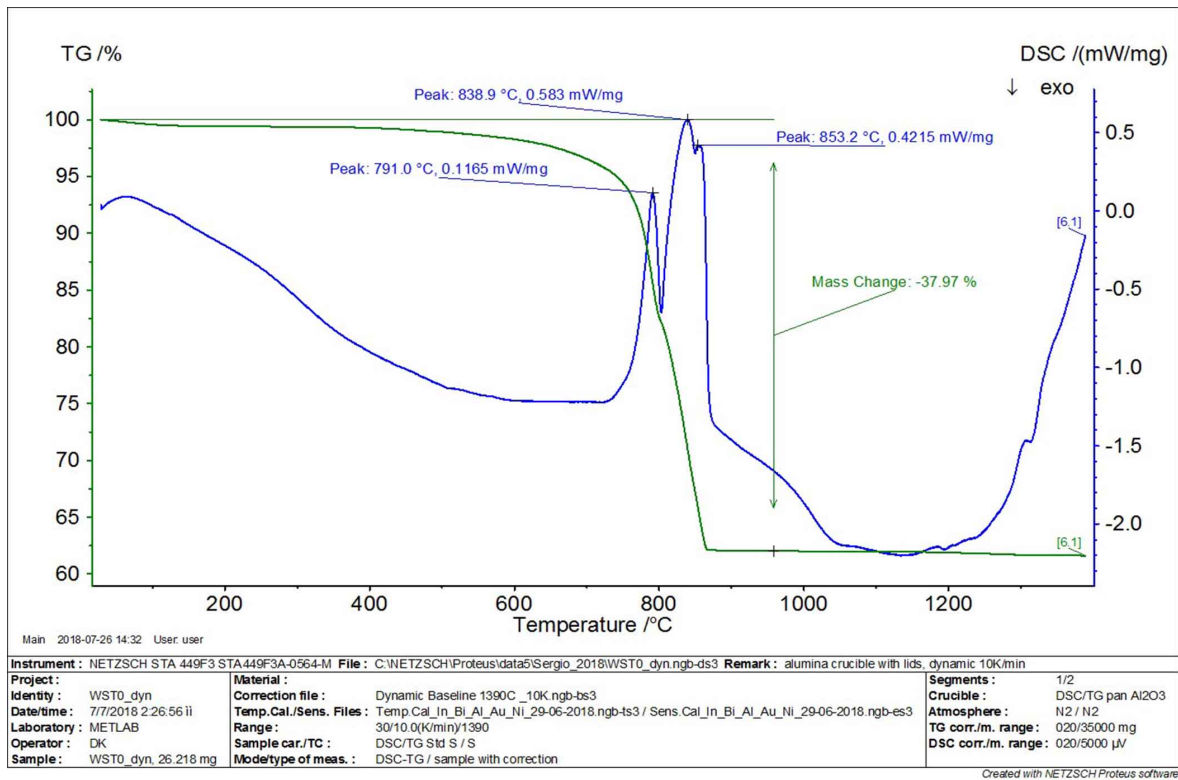


Figura 18. DSC-TG clínker sin residuos WST0.

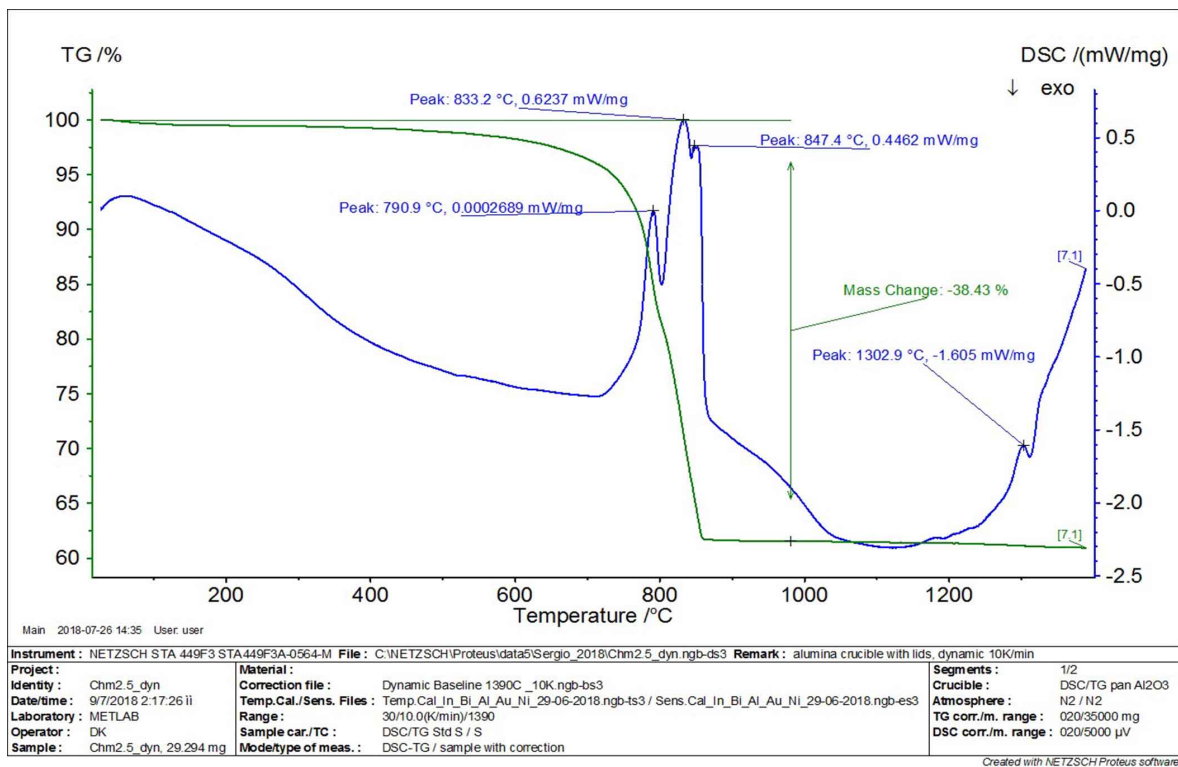


Figura 19. DSC-TG clínker con residuo chamota CHM2.5.

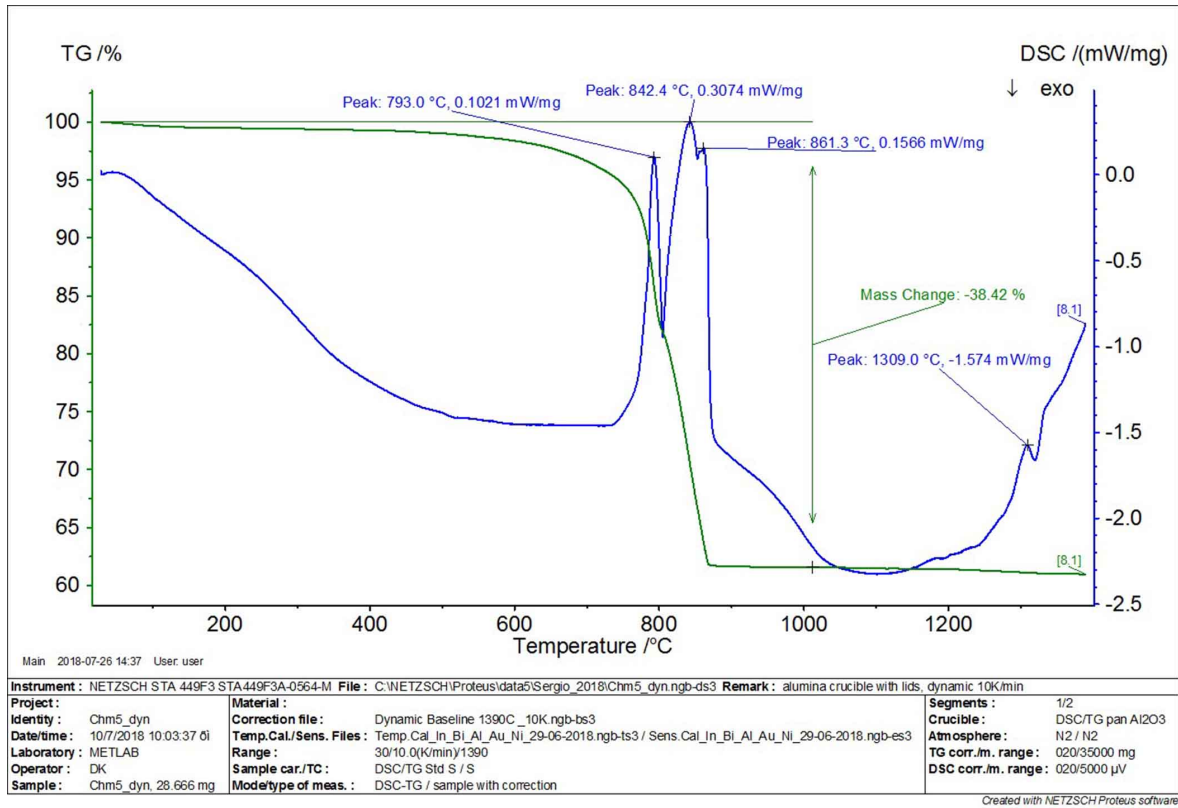


Figura 20. DSC-TG clinker con residuo chamota CHM5.

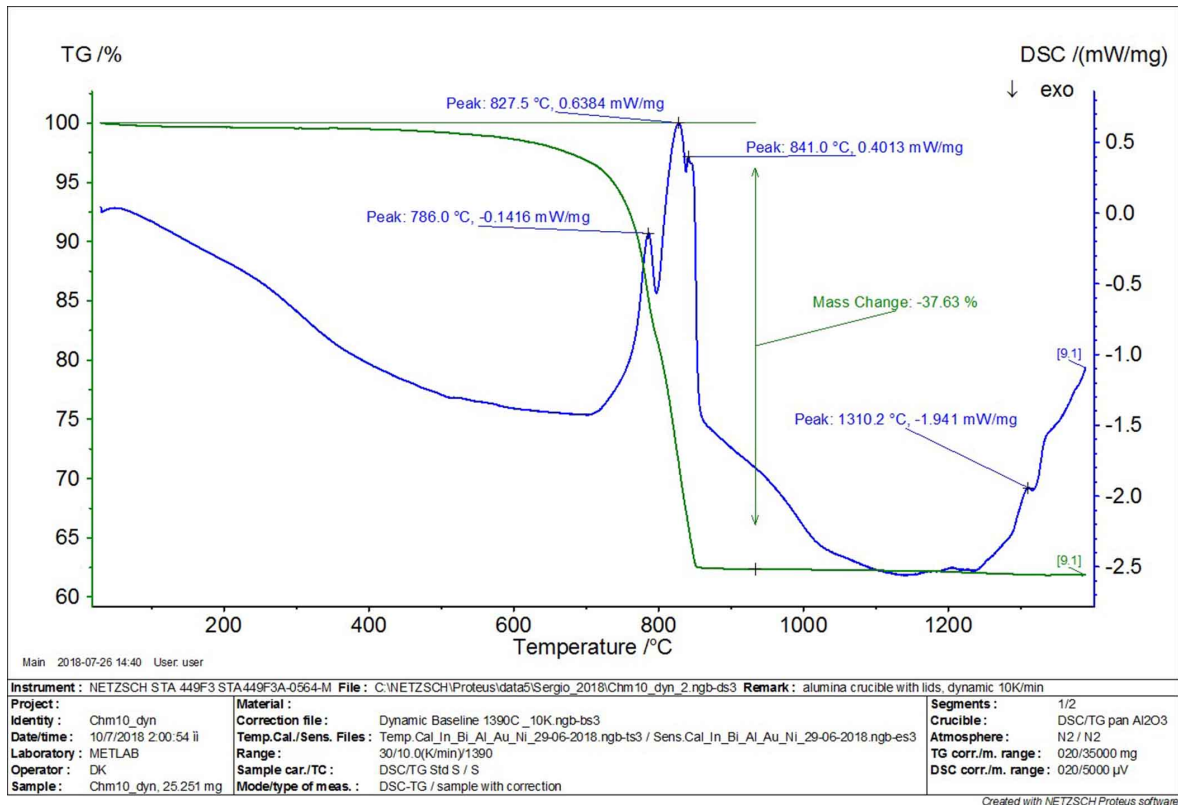


Figura 21. DSC-TG clinker con residuo chamota CHM10.

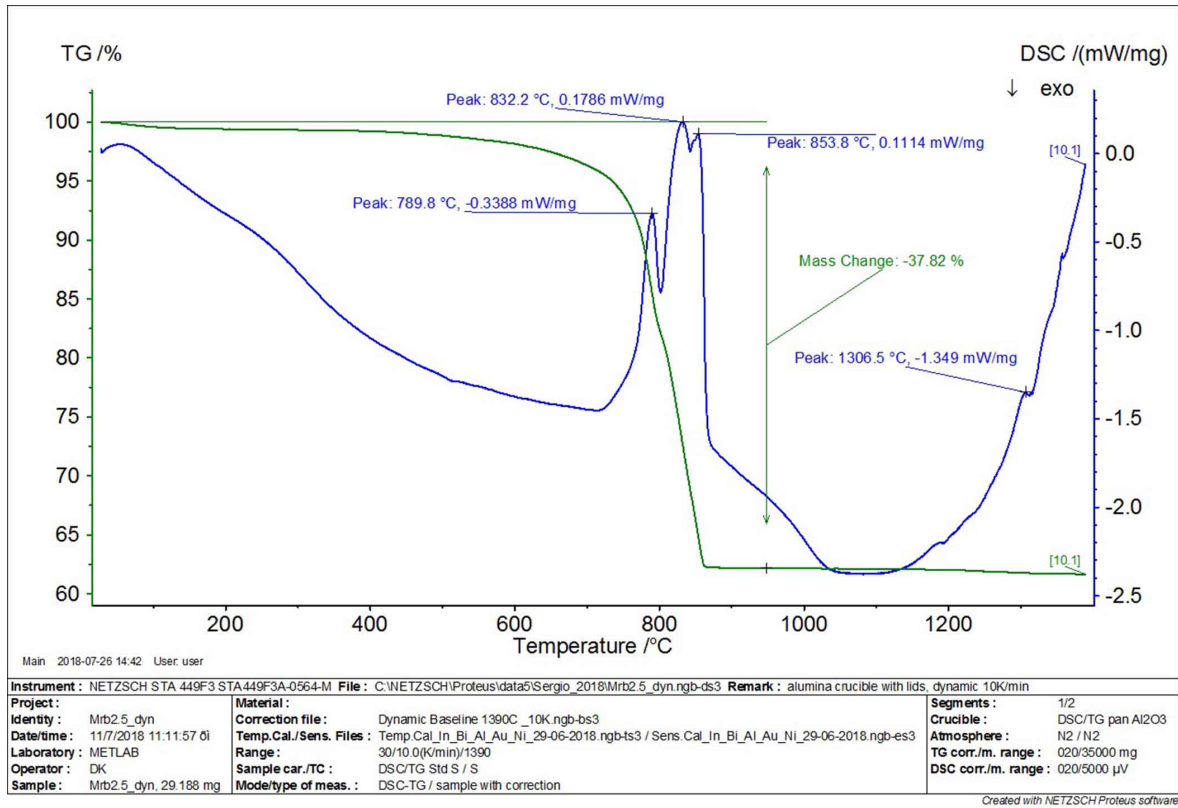


Figura 22. DSC-TG clínker con residuo de lodos de corte de bloques y pulido de tablas de mármol MRB2.5.

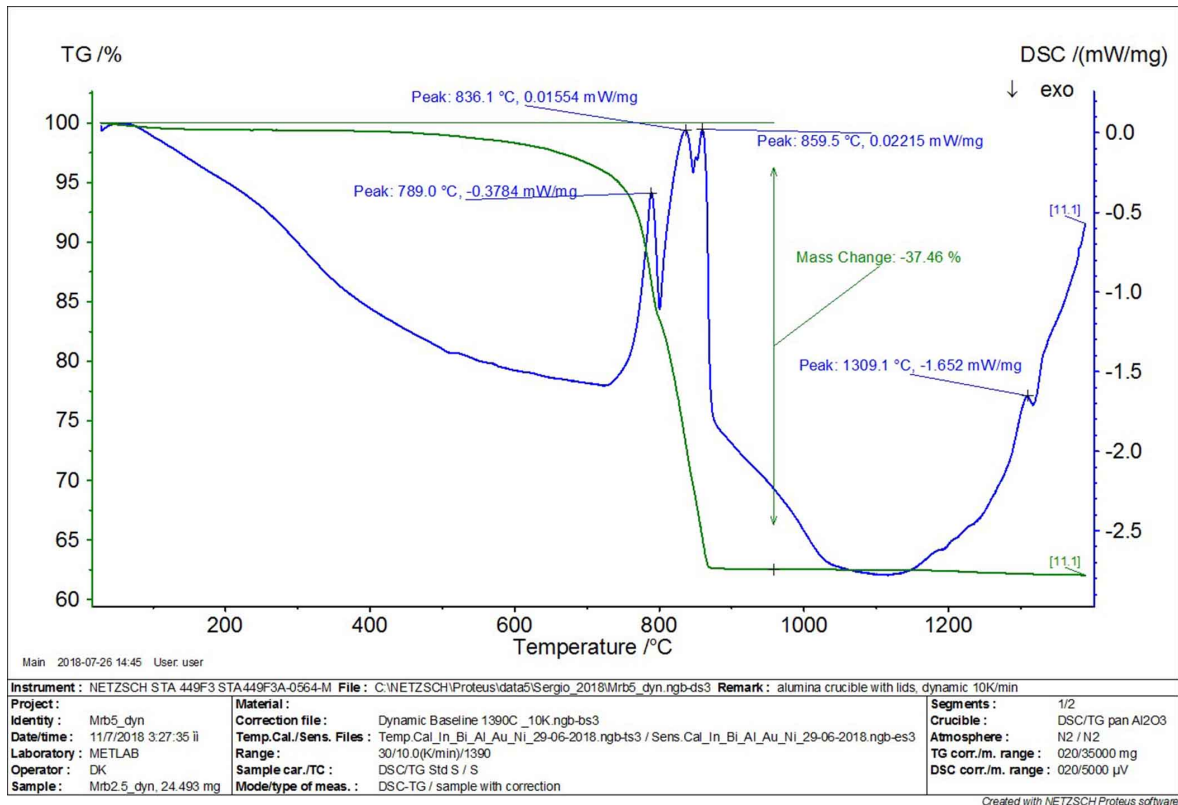


Figura 23. DSC-TG clínker con residuo de lodos de corte de bloques y pulido de tablas de mármol MRB5.

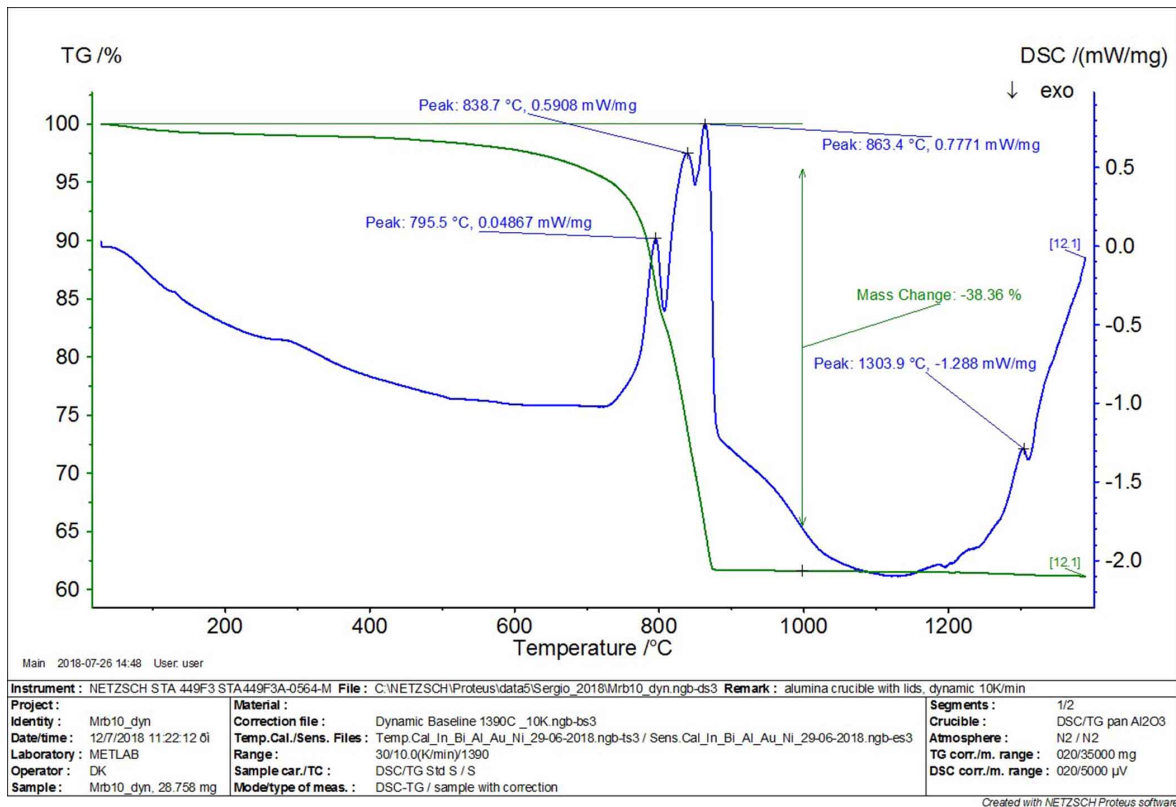


Figura 24. DSC-TG clínker con residuo de lodos de corte de bloques y pulido de tablas de mármol MRB10.

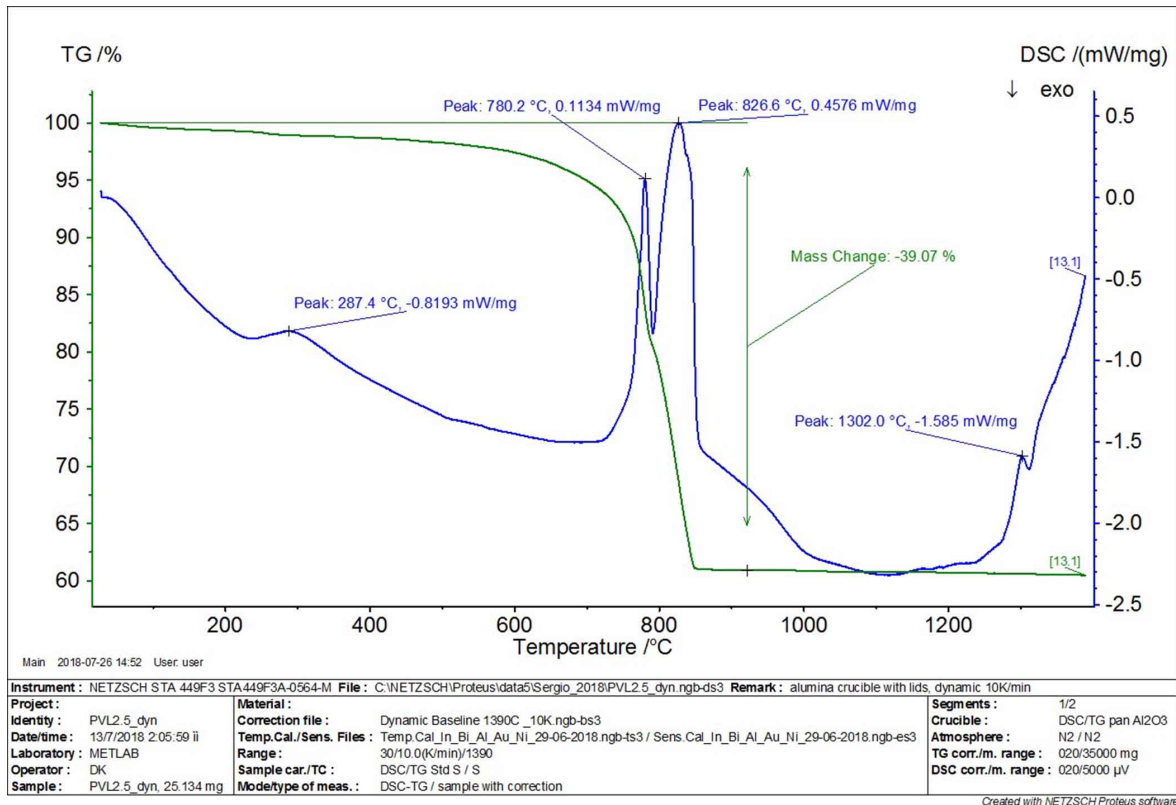


Figura 25. DSC-TG clínker con residuo PAVAL PVL2.5.

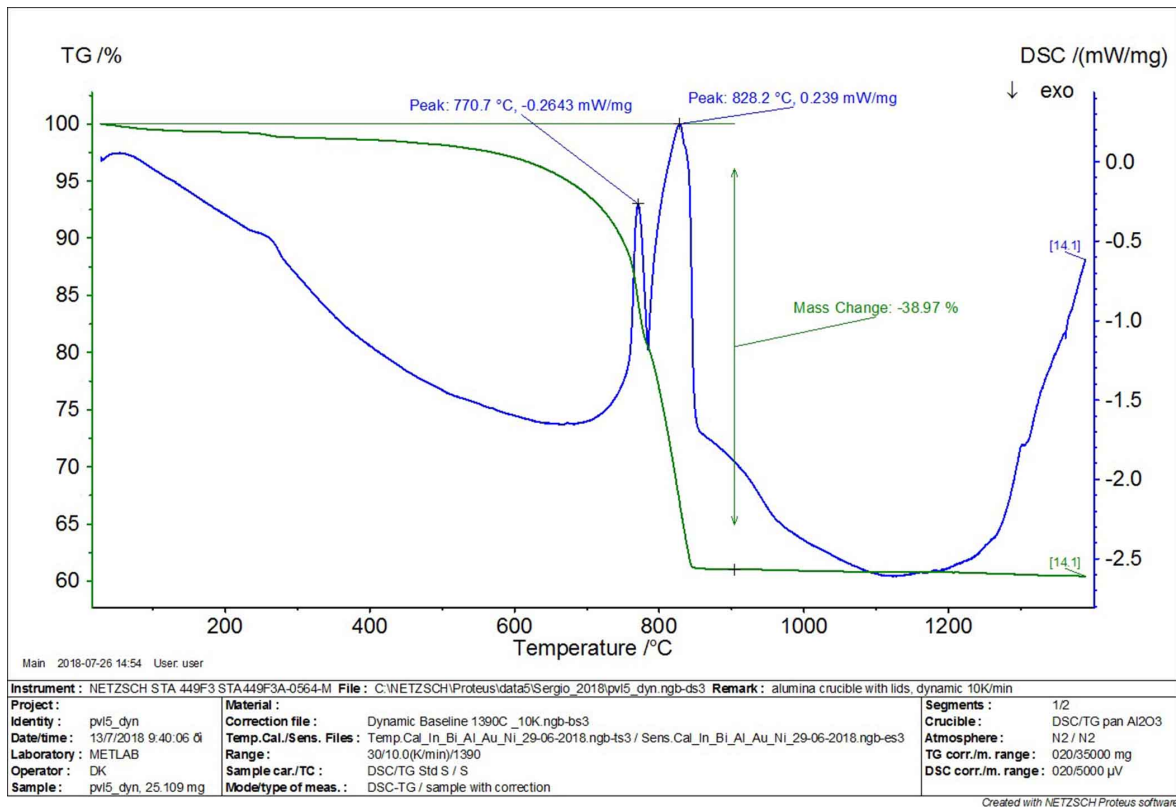


Figura 26. DSC-TG clínker con residuo PAVAL PVL5.

En las curvas termogravimétricas de los distintos clínkeres de eco-cemento fabricados (Figuras 18-26) podemos comprobar un patrón común en la pérdida de peso que nos viene indicada por la curva del análisis TG, con una pérdida de peso que oscila entre el 37-39% hasta una temperatura de 870°C aproximadamente. Indicar que, de forma general, la pérdida de peso producida a temperaturas comprendidas entre 30-200°C se debe a la eliminación del agua débilmente unida (deshidratación), como además se comprueba en la banda endotérmica que muestran las curvas del análisis DSC, la pérdida de peso a temperaturas comprendidas entre 200-600°C se debe a la eliminación de la materia orgánica y a la deshidroxilación de los silicatos, tal y como se puede comprobar en los análisis efectuados para los componentes arcillosos (Figuras 11-13) y la pérdida de peso comprendida entre 600-870°C se debe a la descomposición de los carbonatos asociados con el magnesio y con el calcio, lo cual se puede comprobar en los análisis efectuados a la caliza (Figura 14). Según el análisis DSC, la primera reacción endotérmica que se produce aproximadamente a 770-800°C, dependiendo del residuo y del porcentaje añadido, se debe a la descomposición de iones de carbonato asociados con magnesio [17], produciéndose posteriormente otras dos reacciones endotérmicas a temperaturas comprendidas entre 830°C y 865°C, las cuales se deben a la descomposición de iones de carbonato asociados al calcio [18]. Se puede observar como esta doble reacción endotérmica desaparece en los análisis efectuados para el clínker con PAVAL (Figuras 25 y 26), apareciendo un solo pico endotérmico a una temperatura comprendida entre 825-830°C. A partir de 1050°C y hasta una temperatura de 1200°C se pueden observar diferentes reacciones que se deben en primer lugar a la combinación de CaO y SiO₂ para formar la fase belita, así como a la combinación de CaO con Al₂O₃ y Fe₂O₃ para formar celita. Posteriormente, a temperaturas superiores a los 1200°C se producen las reacciones de combinación de

CaO con SiO₂ para formar alita y de CaO con Al₂O₃ para formar felita.

3.2.3. Microscopía óptica.

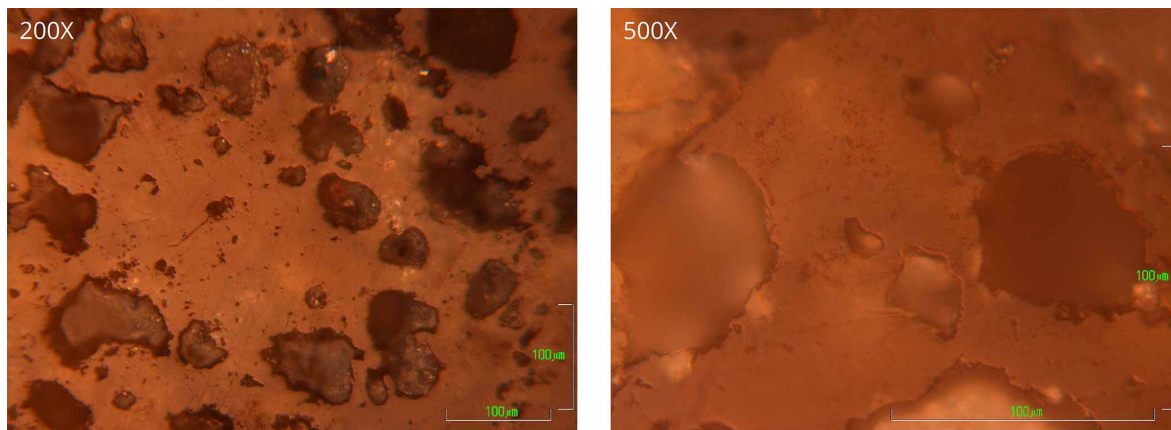


Figura 27. Microscopía óptica de clinker WST0 clinkerizado a 1390°C sin ataque de Nital 2%.

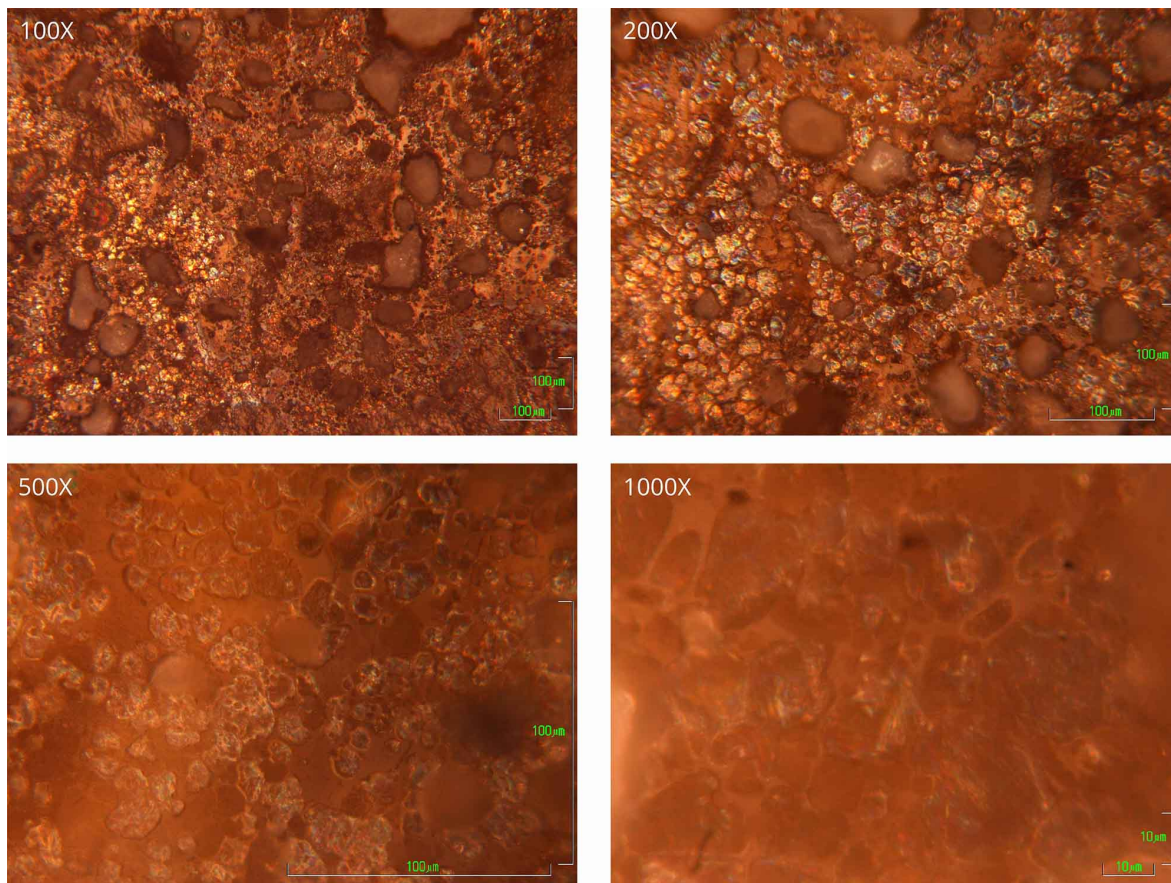


Figura 28. Microscopía óptica de clinker WST0 clinkerizado a 1390°C atacado con Nital 2%.

En la microscopía del clinker atacado con Nital 2% (Figura 28) se observa una zona predominantemente belítica, con granos de forma redondeada, con bastante fase intersticial observada principalmente en la imagen de 500X y con numerosos poros que se pueden observar en las imágenes de menores aumentos (100X y 200X), tal y como

también se puede comprobar en la microscopía sin ataque de Nital 2% (Figura 27). El reparto de la porosidad depende de la temperatura de cocción, de la composición del clínker, de la granulometría del crudo y del tipo de horno [19].

Debido al rápido enfriamiento al que es sometido el clínker de eco-cemento mediante corriente de aire forzada y rotura del clínker mediante martillo, para conseguir estabilizar la belita en las fases polimórficas α' - y β - C2S y evitar la formación de γ - C2S, se potencia que las transiciones del polimorfismo de la belita ocurran sucesivamente, lo que lleva a la formación de una microestructura compleja debido al hermanamiento o la exsolución dentro de los cristales. Los granos de belita se presentan generalmente de forma redonda, de color azul debido al tipo de grabado y con estrías paralelas cruzadas [14].

4. Conclusiones.

- Existen numerosos tipos de industrias que generan residuos industriales que por su composición química pueden ser utilizados como materia prima en el cálculo de dosificaciones y fabricación de cementos, evitando su depósito en vertederos controlados o mediante vertidos incontrolados, teniendo en cuenta el concepto de económica circular.
- La necesidad de una menor cantidad de materias primas a extraer de la naturaleza para la fabricación de cementos y la utilización de residuos industriales permite disminuir la huella de carbono de la industria del cemento.
- La utilización de chamota y lodos de corte de bloque y pulido de tablas de mármol como sustituyente de materias primas (arcillas y piedra caliza) deriva a disminuir las emisiones de CO₂.
- La piedra caliza estudiada presenta la particularidad de su alto contenido en MgO (19,12%), lo cual se ve corroborado con el estudio térmico realizado por TG/DSC.
- Este alto contenido en MgO de la piedra caliza disminuye sus posibilidades como materia prima para la fabricación de cementos belíticos, ya que el valor límite del MgO en las dosificaciones para el Cemento Portland Ordinario (CPO) es del 5%. Esto se debe a que la cantidad en exceso de MgO afecta a los equilibrios en el sistema básico CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂.
- El exceso de MgO puede llevar a:
 - Mayor cantidad de periclusa que a su vez forma una solución sólida extensa con FeO y puede acomodar algo de CaO.
 - Expansión destructiva del cemento endurecido debido a la reacción lenta de MgO y agua.
 - Alteraciones de solución sólida.
- Tal y como muestran las imágenes de microscopía óptica, la formación de las fases mineralógicas del clínker se produce de forma correcta, por lo existe la posibilidad de disminuir la temperatura necesaria para el proceso de clinkerización.

Referencias.

[1] www.rae.es

[2] Ecocemento sostenible con el medio ambiente como visión de futuro. Cuadernos de didáctica. Medio ambiente y sociedad. Ed. Club Universitario, San Vicente (Alicante), España 2017.

[3] www.economiacircular.org

[4] Virella-Torras, A. Observación microscópica del clínker de cemento Portland. *Materiales de construcción*, 14, 23-39, 1964.

[5] Castañón, A.M., García-Granda, S., Guerrero, A.M., Gómez-Fernández, F. Estudio de las fases mineralógicas del clínker en una cementera española, utilizando el método de Rietveld. *Dyna*, 173, 41-47, 2012.

[6] Vázquez, T., Gutiérrez-Jiménez, J. P. XV Curso de Estudios Mayores de la Construcción CEMCO. IETCC, CSIC, Madrid, España 2001.

[7] Martínez-Martínez, S., Eliche-Quesada, D., Pérez-Villarejo, L., Angelopoulos, G.N., Sánchez-Soto, P.J. Valorización de chamota residual derivada de la producción de ladrillos de construcción cerámicos para el desarrollo de un nuevo tipo de clínker de cemento belítico. Congreso Nacional del Medio Ambiente. CONAMA 2016. Fundación CONAMA, Madrid, España 2016.

[8] Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos.

[9]

www.cedexmateriales.es/upload/docs/es_LODOSPROCEDENTESDELCORTEYTRATAMIENTODELAPIEDRAORNAMENTALNOV2015.pdf

[10] Beneficios del uso del PAVAL para la fabricación de cementos. Guía técnica. Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones (IECA), septiembre 2014.

[11] Reciclaje de escorias salinas. Actividades del Grupo. Informe anual 2002. BEFESA.

[12] Tecnología de los materiales cerámicos. Juan Morales Güeto. Ed. Díaz de Santos, 2005.

[13] Iacobescu, R.I., Koumpouri, D., Pontikes, Y., Saban, R., Angelopoulos, G.N., Valorisation of electric arc furnace steel slag as raw material for low energy belite cements. *Journal of Hazardous Materials*, 196, 287-294, 2011.

[14] Iacobescu, R.I., Koumpouri, D., Pontikes, Y., Saban, R., Angelopoulos, G.N., Utilization of EAF metallurgical slag in "green" belite cement. *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 73, 187-194, 2011.

[15] Dweck, J., Qualitative and quantitative characterization of Brazilian natural and organophilic clays by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92, 129-135, 2008.

[16] Arsenovic, M., Pezo, L., Mancini, L., Radojevic, Z., Thermal and mineralogical characterization of loess heavy clays for potential use in brick industry. *Thermochemica Acta* 580, 38-45, 2014.

[17] Criado, J.M., Trillo, J.M., Influencia de la dilución de la muestra en los diagramas de ATD de reacciones reversibles e irreversibles de descomposición térmica de sólidos. *Boletín Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 14, 513-516, 1975.

[18] SLAG ATLAS. 2º EDITION. Ed. VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE (VDEH), Alemania 1995.

[19] Calleja, J., Importancia de la microscopía del clínker. *Materiales de Construcción*,

RUMBO 20.30.



26
NOV

29
NOV

CONAMA 2018
CONGRESO NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE

22, 21-30, 1972.