

Uso del residuo industrial yeso rojo como sustituto del yeso natural para la fabricación de cementos comerciales

Use of the red gypsum industrial waste as substitute of natural gypsum for commercial cements manufacturing

M. J. Gázquez^(*), J. P. Bolívar^(*), F. Vaca^(*), R. García-Tenorio^(**), A. Mena-Nieto^(*)

Recepción/Received: 19-XI-10
Aceptación/Accepted: 11-VII-11
Publicado online/Online publishing: 01-VIII-11

RESUMEN

El objetivo de esta investigación ha sido analizar la valorización de un residuo generado en el proceso de producción de dióxido de titanio (vía sulfato), denominado yeso rojo, en la producción de cementos. Dicho residuo está compuesto fundamentalmente por sulfato de calcio di-hidratado e hidróxidos de hierro. Para ello, ha sido necesaria la caracterización físico-química del yeso rojo, así como la de los otros componentes fundamentales en la fabricación de cementos y de los cementos generados con el mencionado residuo. Además, en el caso del yeso rojo, se ha analizado su contenido radiactivo al generarse éste en una industria NORM (Natural Occurring Radioactive Materials).

Posteriormente, se han estudiado las propiedades más importantes de los cementos producidos con diferentes porcentajes de yeso rojo añadido, comparando estas mezclas con las propiedades de un cemento Portland comercial, comprobándose que se cumplen todas las normas europeas de calidad exigibles.

Palabras claves: residuo, valorización, dióxido de titanio, yeso rojo, industria NORM.

SUMMARY

The main objective of this research has been the valorisation of a waste from the TiO₂ production process (sulphate method), called red gypsum, in the production of cements. This waste is mainly formed by di-hydrate calcium sulphate and iron hydroxides. To cover this objective it has been necessary to perform the physico-chemical characterisation of the red gypsum as well as the main components in the production of cements and of the new cements generated. Moreover, for the red gypsum, has been analyzed its radioactive content because it is generated in a NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials) industry.

Finally, the most important properties of the obtained cements with different proportions of red gypsum in their composition have been studied by comparing them with the standard ones obtained in a Portland cement. Lastly, we have demonstrated that the new cements fulfil all the quality tests imposed by the European legislation.

Keywords: waste, valorisation, titanium dioxide, red gypsum, NORM industry.

^(*) Universidad de Huelva, Huelva (España).

^(**) Universidad de Sevilla, Sevilla (España).

Persona de contacto/Corresponding author: mena@uhu.es

1. INTRODUCCIÓN

Cualquier proceso industrial que requiera el uso de materias primas y aplique transformaciones físicas y/o químicas para obtener un nuevo producto genera diferentes cantidades de residuos en relación a la cantidad de la materia prima que entra en el proceso. Por ello, y debido a la creciente concienciación en la protección de la salud y el medio ambiente, actualmente la valorización de los residuos industriales es objeto de una profunda investigación. Por otra parte, no hay que dejar de lado los posibles beneficios económicos procedentes de esta valorización (1, 2). La minimización en la producción de residuos, evitando su liberación directa al medio ambiente, genera no solo beneficios ambientales sino también la obtención de ciertos co-productos con valor económico que pueden ser destinados a nuevas aplicaciones (3, 4). Un uso potencial muy desarrollado para ciertos residuos industriales es su incorporación a los cementos (5-7), buscando aumentar los niveles de sostenibilidad en la materialización de las construcciones, desde la fase de diseño de los edificios (8), e incluso en la fabricación de los diferentes componentes que integran dichos edificios (9).

En nuestro caso, el interés está fundamentalmente centrado en la valorización de un residuo generado por una industria situada en Palos de la Frontera, provincia de Huelva, dedicada a la producción de pigmento de dióxido de titanio, Tioxide Europe, S.L. Esta planta produce este pigmento por la "vía sulfato", utilizando como principales materias primas un mineral denominado ilmenita (Fe_2TiO_3) y ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 al 98%). Un esquema general del proceso de producción se muestra en la Figura 1, mientras que una descripción detallada del proceso de producción se encuentra en (10, 11). El residuo a valorizar es comúnmente conocido con el nombre de yeso rojo, y se genera en el proceso de neutralización que se aplica a unas aguas ácidas resultantes del proceso antes de

1. INTRODUCTION

Any industrial process that requires the use of raw materials, applying physical and/or chemicals transformations to produce a new product, generates waste in variable proportions in relation to the amount of raw material entering in the process. Therefore, due to the growing awareness in the protection of health and the environment, the recovery of waste currently generated in most industrial processes is the subject of a thorough investigation. On the other hand, it is important not to leave out the potential economic benefit of this recovery (1, 2). The minimization in the waste production, avoiding its direct release into the environment, generates not only environmental benefits but also the production of certain co-products with economic value that can be allocated to new applications (3, 4). One potential use for certain highly developed industrial wastes, is their incorporation in the cement industry (5-7), seeking to increase the sustainability level in the constructions, from the design phase of buildings (8), and even in the manufacturing of different components of these buildings (9).

In our case, the interest was mainly focused on the recovery of a waste generated by an industry located in the municipality of Palos de la Frontera, in the province of Huelva, dedicated to the production of titanium dioxide pigment, Tioxide Europe, S.L. This plant is devoted to the production of TiO_2 for plastics. The pigment is produced by applying the so-called "sulfate method" using a raw material called ilmenite (Fe_2TiO_3) and concentrated sulfuric acid (H_2SO_4 of 98%). A general outline of the production process is shown in Figure 1, while a detailed description of the production process can be found in (10, 11). The residue to valorize is commonly known as red gypsum, and is generated in the neutralization process which is applied to the acidic

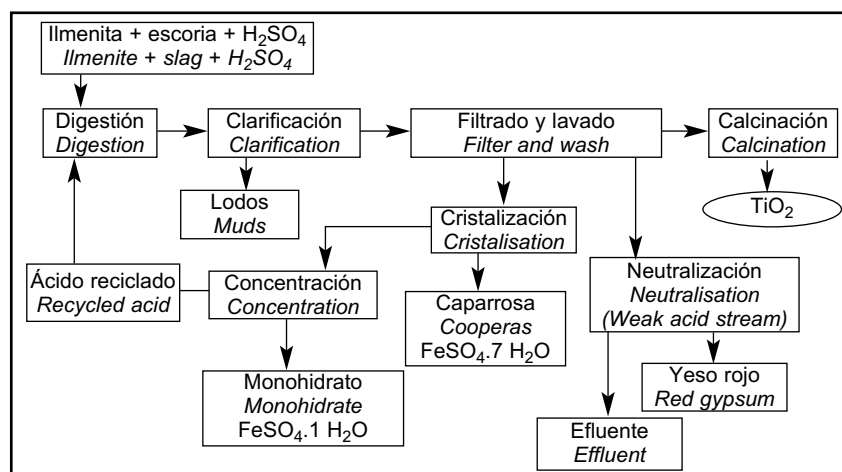


Figura 1. Esquema del proceso industrial utilizado en la factoría de Huelva para la obtención del TiO_2 vía sulfato.
Figure 1. Diagram of the sulphate process used in the Huelva factory for TiO_2 production.

su vertido al medio ambiente, tal como detallaremos posteriormente, y está fundamentalmente compuesto por sulfato de calcio dihidratado e hidróxidos de hierro.

En la planta de Huelva se generan anualmente unas 70.000 toneladas de yeso rojo (YR), que hasta la actualidad, al menos en España, no han tenido utilidad alguna, por lo que su gestión se realiza por eliminación en vertedero controlado. Esta política le resulta costosa a la empresa, por lo que se decidió buscar un uso comercial para los mismos e impulsar la instigación mostrada en este trabajo.

La bibliografía existente hasta la actualidad sobre potenciales valorizaciones (aplicaciones) del yeso rojo es escasa. En este sentido, podemos señalar el uso del yeso rojo, junto con otros residuos (cal, escoria de acero y escoria de alto horno) en sustitución de una parte del cemento como aglutinante, por un lado en la fabricación de adoquines (12), o con objeto de reducir el cemento utilizado en la fabricación de materiales de baja resistencia para ciertos usos (cubrir zanjas o relleno de minas) (13), además de ser estudiado como inhibidores en la erosión de los suelos (14) junto con la fijación de metales pesados en suelos contaminados (15). Atendiendo a la composición mayoritaria del residuo, y teniendo en cuenta que el yeso natural (YN) se adiciona al clinker entre un 3 y un 5% como regulador (retardador) del fraguado del cemento comercial (16), se decidió por tanto analizar en detalle la posibilidad de sustituir el yeso natural por yeso rojo en la fabricación del cemento tipo Portland, comparándose las diferentes mezclas obtenidas con un cemento Portland comercial (CEM). En este sentido, podemos destacar que se evitaría la disposición final en vertederos, con la consiguiente mejora ambiental y económica que ello supone, tanto para la empresa como para la población en general, evitando el uso de una materia prima como el yeso natural.

La posibilidad de utilizar la industria del cemento para el reciclaje del yeso rojo hace necesario tener en cuenta dos aspectos fundamentales. Por un lado, es necesario estudiar si la presencia de este residuo modifica las propiedades mecánicas del cemento; segundo, es imprescindible comprobar cómo se puede ver afectado el medio ambiente, principalmente por lixiviación de los metales y radionucleidos que van a ser incluidos en la matriz del cemento, prestando especial atención al hierro y al titanio. Obviamente, estos estudios exigen una caracterización físico-química previa (elemental, mineralógica, granulométrica, morfológica), tanto del residuo en sí como de los componentes utilizados en la generación de los cementos a analizar.

Es necesario por otra parte remarcar que la industria en la que se genera el yeso rojo es una industria calificada

water resulting of the process, before they are discharged to the environment. The red gypsum, as we will detail later, it consists mainly of calcium sulfate dihydrate and iron hydroxides.

In the factory of Huelva there are generated about 70 000 tonnes per year of red gypsums (RG), which until now in Spain have not had any use, being disposed of in an authorized area. This policy is costly for the company, so it was decided to find a commercial use for them and encourage the research shown in this work.

The consulted literature shows that studies about the potential valorization of red gypsum are quite limited. In this regard, it can be pointed out the use of the red gypsum, together with other wastes (lime, basic steel slag and blast furnace slag) to replace some part of cement as a binder, first in the manufacturing of paving blocks (12), or in the manufacturing of low resistance materials for certain applications (covering trenches or filling of mines) (13). In addition it has been studied the applicability of the red gypsum as an inhibitor in soil erosion (14) and for the immobilisation of heavy metals in soils (15). According to these studies and taking into account the composition of this waste (RG) and that the natural gypsum (NG) is added to clinker, between 3% and 5% (16), as a set retardant for commercial cements, it was decided to analyse the possibility of replacing natural gypsum by red gypsum in the manufacturing of these cements, comparing the different mixtures obtained with a commercial cement (CEM). In this sense, it is noteworthy that we can avoid the dispose of to landfill, generating environmental and economical benefits for these industries and the general population, avoiding the use of a raw material as natural gypsum.

It is necessary to have in consideration two fundamental aspects when considering the possibility of using cement for the recycling of red gypsum. Firstly, it is compulsory to study whether the presence of this residue modifies the mechanical properties of the cement, compared with commercial cement. Secondly, it is essential to check its environmental impact mainly associated to the potential problem of leaching of metals included in the cement matrix, with particular attention to iron and titanium. Obviously, these studies require prior physico-chemical analysis (elemental, mineralogical, particle size, morphology) of the waste and the components used in the generation of cements tested.

Moreover it is necessary to note that the industry that produces the red gypsum, is an industry qualified as a

como industria NORM (acrónimo de Naturally Occurring Radioactive Material). Este tipo de industrias se caracterizan bien por utilizar materias primas enriquecidas en radionucleidos naturales, o por generar por las peculiaridades en sus procesos de producción productos intermedios, finales o residuos enriquecidos en radiactividad natural. En Huelva, la ilmenita utilizada como materia prima contiene concentraciones de actividad de los radionucleidos de la serie del torio un orden de magnitud superior al que presentan los suelos típicos de nuestro país. Ello exige evaluar de forma detallada el contenido radiactivo de los yesos rojos y de los cementados generados con una fracción de este residuo en su composición, pues obviamente la política de valorización de residuos debe basarse en el cumplimiento de unos estándares ambientales y radiológicos considerados como aceptables.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

El objetivo principal de este trabajo ha sido comprobar la posibilidad de sustituir el yeso natural por yeso rojo como retardante del fraguado en la fabricación de cemento. Para ello, se han realizado varias mezclas con diferentes porcentajes de yeso rojo y clinker (Tabla 1). Las propiedades de estas mezclas se han comparado con las de un cemento comercial (CEM), que presenta las siguientes características: categoría resistente 52,5 N/mm², compuesto por una mezcla de 97% clinker y 3% yeso natural, y con un porcentaje de adiciones no superior al 5%, según se detalla en el Pliego de Recepción de Cementos RC-08 (Real Decreto 956/2008, de 6 de junio).

Antes de llevar a cabo estas mezclas, se procedió a la caracterización físico-química tanto de las materias primas utilizadas (clinker y cemento), como del residuo (YR), que se quería valorizar. Para ello, todas las muestras fueron secadas en estufa a 50 °C hasta peso constante, con objeto de que el yeso rojo no pierda el agua de hidratación contenida en su estructura cristalina. Por último, y una vez se han caracterizado los diferentes materiales, se procedió al análisis de las matrices de

NORM (acronym of Naturally Occurring Radioactive Material). Such industries are characterised either by using raw materials rich in natural radionuclides, or generate, attending to the special characteristics of their production processes final or intermediate products or wastes enriched in natural radioactivity. In the factory of Huelva, the ilmenite used as raw material contains activity concentrations of radionuclides of the thorium series one order of magnitude higher than in typical soils of our country. This requires a detailed assessment of the radioactive content of red gypsum and cement-generated with a fraction of this waste in their composition, because the policy of the recovery of waste should be obviously based on compliance with certain environmental and radiological standards considered to be acceptable by society.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

The main objective of this study it has been to check the possibility of substituting natural gypsum for red gypsum as a set retardant in the manufacture of cement. To do this, several mixtures with different percentages of red gypsum and clinker were generated (see Table 1). The properties of these mixtures were compared to those of commercial cement (CEM), which has the following characteristics: its resistance category is 52.5 N/mm², and is composed by a mixture of clinker (97%) and natural gypsum (3%), with a rate of no more than 5% additions, as is detailed in the Statement of Acceptance of Cements (RC-08), approved by Royal Decree 956/2008 of 6 June.

Before making these mixtures, we have studied the physical and chemical characteristics of the raw materials: clinker, cement and the residue, RG, which need to be valorized. To do this, all the samples were dried in an oven at 50 °C, to avoid the loss of their hydration water, until constant weight. Once they have been characterized, the different materials were analyzed in the cement matrix, as well as its feasibility for the possible use in commercial cement,

Tabla 1 / Table 1

Porcentajes en las diferentes mezclas de clinker y yeso rojo utilizadas para obtener los diferentes cementos, junto con la muestra de cemento comercial.

Proportions of clinker and red gypsum used in the three cements formed for this study. The characteristics of the commercial cement taken as reference are also given.

	CEM I, 52.5 N/SR	Clinker	Yeso rojo / Red gypsum
CEM	100	-	-
YA	-	97.5	2.5
YB	-	95	5
YC	-	90	10

cemento, así como a su viabilidad en la posible utilización como cemento comercial, atendiendo a los estándares y normas de calidad dados por el RC-08.

2.2. Métodos

La identificación de las distintas fases minerales se realizó mediante la técnica DRX (difracción de rayos X) aplicando el método de polvo desorientado en un difractómetro Bruker y empleando radiación $K\alpha$ de Cu obtenida por una corriente de 30 mA de intensidad y 40 kV de tensión.

La aplicación de la técnica MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) se llevó a cabo usando un sistema JEOL JSM-5410 at 20 kV, equipado con un detector de electrones retrodispersados (BSE) Tetra Link de Oxford y con un espectrómetro de rayos X dispersados (Energy Dispersive Spectrometry EDS).

La granulometría ha sido realizada con un difractómetro Sympatec, en un rango de medida comprendido entre 0,90 y 175 micras.

Para la medida de los elementos mayoritarios se aplicó la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), utilizando para ello un espectrómetro marca Bruker S4 Pioneer, provisto con tubo de Rh y detectores de flujo y centelleo. La determinación de los elementos traza se llevó a cabo mediante las técnicas de ICP-OES ("Inductively Coupled Plasma Optical Emissions Spectrometer"), con un equipo marca Jobin Yvon ULTIMA 2, y de ICP-MS ("Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry"), modelo HP modelo HP4500®, siendo estos instrumentos calibrados con patrones certificados.

Las concentraciones de actividad de los radionúclidos presentes en el YR se midieron o bien por espectrometría gamma con detectores de germanio de alta resolución y bajo fondo, o mediante la técnica de espectrometría alfa con detectores semiconductores de Si de implantación iónica. Una información más detallada de las técnicas de caracterización citadas en los párrafos previos se puede encontrar en la bibliografía (11).

En cuanto a los ensayos mecánicos de los cementos obtenidos con distintas proporciones de YR, se procedió a medir la resistencia mecánica, tanto a flexión como a compresión, a edades de 2 y 28 días en probetas de mortero de 40 x 40 x 160 mm según la Norma UNE-EN 196-1. En la elaboración de los morteros se utilizó como árido una arena silíceá normalizada del Instituto Eduardo Torroja.

Para la determinación de la resistencia a flexión se utilizó el método de carga concentrada y centrada. Después,

using the standards and quality standards provided by the RC-08.

2.2. Methods

The identification of the mineral phases was performed using the XRD technique (X-ray diffraction) applying the method of dust lost in a Bruker diffractometer, using Cu $K\alpha$ radiation which is excited by a current of 30 mA current and a voltage 40 kV.

Microscopic information was obtained by using an automated scanning electron microscopy system (SEM, JEOL JSM-5410) working at 20 KV and equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) spectrometer.

The granulometric analyses have been performed by using a Sympatec diffractometer that operates in a range between 0.90 and 175 μm .

For the measurement of major elements, an X-ray fluorescence (XRF) spectrometer (Bruker S4 Pioneer brand), equipped with an Rh tube and with flow and scintillation detectors, was used. The measurement of trace elements was performed by ICP-MS (Inductively Coupled Mass Spectrometry Plasma), using an HP branded computer model HP4500® and by ICP-OES ("Inductively Coupled Plasma Optical Emissions Spectrometer") using a Jobin Yvon ULTIMA 2. Both systems were previously calibrated with the appropriate standards.

The activity concentrations of radionuclides in the RG were measured by high-resolution, low-background gamma spectrometry with hyper-pure germanium detectors. In addition, the concentrations of thorium and uranium isotopes have been determined by applying the alpha spectrometry technique with ion-implanted Si detectors. Detailed information of the characterization techniques summarized in the previous paragraphs is available in the literature (11).

In relation to the mechanical tests of the cements produced, the values of bending and compression resistance were measured in prismatic test samples (40 x 40 x 160 mm) 2 and 28 days after their formation, according to UNE-EN 196-1. In the preparation of mortar was used standard silica sand as aggregate.

Flexural resistance was determined by applying the method of centered and concentrated loads to the

las dos porciones de las probetas rotas a flexión se ensayaron a compresión sobre las caras laterales de moldeo, sobre una superficie de 40 x 40 mm, utilizando una prensa Ibertest (Autotest 200/10-SW), según Norma UNE-EN 196-1. El fraguado de las pastas elaboradas con las mezclas objeto de estudio se determinó con el aparato de Vicat siguiendo la norma EN 196-3.

Para evaluar los riesgos desde el punto de vista medioambiental que conlleva la utilización de los yesos rojos en la fabricación de cementos, se llevó a cabo el test de lixiviación TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) (USEPA), comúnmente usado en estos casos y que está muy en consonancia con nuestro objetivo. Para ello, se eligió el fluido de extracción de acuerdo a la norma (17) y se analizó mediante ICP-OES, calculando la concentración de los elementos potencialmente tóxicos. Además, atendiendo a la Directiva 2003/53/EC (18), que limita el contenido en Cr(VI) soluble en agua de los cementos, se ha llevado a cabo el estudio atendiendo a los ensayos recogido en la Norma UNE-EN 196-10.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Composición físico-química de los materiales

En la Tabla 2 se muestra la composición de los elementos mayoritarios, medida por fluorescencia de rayos X, en las muestras de YR, clinker y cemento comercial.

La composición de los yesos rojos es la esperada de acuerdo con la bibliografía consultada (11, 15), presentando como componentes mayoritarios el SO_3 y el Ca, con 27 y 33%, respectivamente, de valor medio. Este

prismatic samples, while the compressive tests were performed using the broken prismatic samples in the flexural tests, over surfaces of 40 x 40 mm, using a press Ibertest (Autotest-200/10-SW) according to standard UNE-EN 196-1. The setting of the pastes made with mixtures under study was determined with the Vicat apparatus in accordance with EN 196-3.

To assess the risks of the use of red gypsum cement from an environmental point of view, the TCLP leaching test (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) (USEPA) was carried out. This test is commonly used in these cases. To this end we chose the extraction fluid according to the rule (17) that was afterwards analyzed by ICP-OES by calculating the concentration of potentially toxic elements. Also in response to the Directive 2003/53/EC (18), which limits the content of Cr (VI) soluble in water for the commercial cements, has been carried out the study in response to the tests contained in the UNE-EN 196-10.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Composition and physical chemistry of materials

Table 2 shows the chemical composition of major elements measured by X-ray fluorescence in RG, clinker, and the reference commercial cement.

The red gypsum (RG) composition is the expected one (11, 15), showing the highest average concentrations for SO_3 and Ca, with 27 and 33%, respectively. This fact indicates that this waste could be used as substitute of

Tabla 2 / Table 2

Concentración de elementos mayoritarios (expresados como óxidos %) medidos por FRX en el clinker Portland, cemento de referencia (CEM) y yesorjo. L.O.I (Perdida por calcinación). Además se muestran los valores típicos en (%) de los elementos mayoritarios en el cemento Portland comercial (19), (20).

Concentration of major elements (expressed as oxides in %) by XRF in the clinker Portland, cement taken as reference (CEM) and red gypsum. L.O.I. (Loss On Ignition). Typical values in (%) of major elements in the commercial cement Portland are also shown (19), (20).

	Clinker	CEM	Valores típicos / Typical values	YR / RG
L.O.I.	0.85	2.5	< 5	21.1
SiO_2	22	20	19-23	0.17
Al_2O_3	5.3	6.2	3.5-6.5	0.69
CaO	66	63	62-68	29
Fe_2O_3	2.8	2.3	0.5-6.0	9.4
MnO	1.4	-	-	0.09
MgO	-	0.18	0.5-4	0.38
TiO_2	-	-	-	4.2
SO_3	0.53	2.8	2.0-3.5	34
Na_2O	0.04	0.27	0.3-1.2	0.12
K_2O	1.00	0.73	-	0.09
Otros	0.18	1.7	-	-

hecho indica que este residuo podría ser reutilizado como sustituto del yeso natural en la fabricación de cementos. Recordemos que los yesos rojos provienen de la neutralización del fluente ácido débil, obtenido de las últimas etapas de lavado del TiO_2 , con cal apagada. Esto explica la aparición de un elevado contenido de titanio en este residuo, 4,2% de TiO_2 . También posee alto contenido en óxido de hierro, en torno al 9%, dándole el color rojizo a los yesos. Aparecen, por otro lado, metales en cantidades apreciables tales como el aluminio (0,69%), el silicio (0,17%) y el magnesio (0,38%).

Un aspecto importante a tener en cuenta es la pérdida por calcinación L.O.I., ya que se contempla de un modo específico un valor máximo del 5%, en el Pliego de Recepción de Cementos RC-08. Además, el contenido en sulfato (dado como SO_3) debe ser inferior al 4,0% para cementos de categoría resistente 52,5 N (resistencia inicial normal) y 52,5 R (alta resistencia inicial). También se especifica que la relación CaO/SiO_2 no será menor que 2 y el contenido en MgO se considera peligroso por encima de cierto límite, legalmente un 5%, debido a la lentitud de hidratación de la magnesia calcinada y la dilatación que la acompaña.

En cuanto a los elementos traza analizados (Tabla 3), se han comparado con análisis llevados a cabo en estudios previos en la misma fábrica (11) y en otras fabricas similares (15), observándose una composición muy similar, hecho que ratifica la estabilidad del proceso industrial de obtención de los yesos rojos. Esta estabilidad es muy

the natural gypsum in the cements manufacturing, due to the RG comes from the neutralization of the weak acid effluent with CaO in the manufacturing of TiO_2 pigment. This fact explains the high Ti content (4.2%) in this waste, which also presents high concentrations of Fe (around 9%), element that gives its characteristic red color. Additionally, the RG contains also significant concentrations of Al (0.69%), Si (0.17%), and Mg (0.38%).

An important characteristic to consider in the RG is the loss on ignition (LOI), as it is specifically required a maximum value of 5% in the Statement of Acceptance of Cements RC-08. In addition, the sulphate content (given as SO_3) is less than 4.0% for more resistant cement 52.5 N (normal initial resistance) and 52.5 R (high early strength). RC-08 also specifies that the relationship CaO/SiO_2 should not be lower than 2, while the MgO content should not be higher than 5% due to slow hydration of calcined magnesia and the expansion associated.

In relation to the trace elements analyzed, see Table 3, their concentrations are comparable with the determined ones in previous analyses carried out in the same industry (11) and in other twin industry (15), being observed a similar composition, and a good stability in the industrial process for obtaining the red gypsum. This

Tabla 3 / Table 3

Concentración de elementos trazas (mg/kg) medidos por ICP-OES en la muestra de YR usada en este trabajo (columna central). Composición media de los yesos rojos llevada a cabo en un estudio anterior ^(a)(11), además de la composición media de los elementos traza en la corteza terrestre ^(b)(21).

Concentrations of trace elements (mg/kg) by ICP-OES in the red gypsum used in this work (central column). For comparison, the trace element concentrations that we determined in another samples of red gypsum in a previous study, ^(a)(11) are also included, as well as the average trace element concentrations of the continental crust ^(b)(21).

	Composición típica ^(b) / Typical soil ^(b)	Yeso rojo / Red gypsum	Yeso rojo ^(a) / Red gypsum ^(a)
Zr	193	50	33 ± 5
Sr	320	39	55 ± 7
Cu	28	8	12 ± 1
Cd	0.09	1	1.04 ± 0.09
Ni	47	30	31 ± 8
Co	17.3	16	12 ± 1
Cr	92	109	133 ± 8
Mo	1.1	12	8.3 ± 0.6
Th	10.5	25	30 ± 2
Nb	12	106	111 ± 17
La	31	7	53 ± 12
Zn	67	212	225 ± 30
Cs	4.9	1	0.06 ± 0.03
Pb	17	19	35 ± 5
As	4.8	10	12 ± 1
U	2.7	-	1.70 ± 0.29

importante a la hora de evaluar las posibles aplicaciones comerciales de estos yesos rojos. En la Tabla 3 se observa que las concentraciones en los yesos rojos están por debajo de las correspondientes a un suelo sin perturbar, con la excepción del Cr, Nb, As, Zn y Pb, las cuales son similares a los datos recogidos en la literatura para este tipo de residuos (11, 15). Además, hay que destacar la concentración relativamente alta de Th, unas tres veces superior a un suelo típico, hecho que no sorprende ya que estamos ante una industria que utiliza materia prima (ilmenita) que es un material NORM, o sea, está enriquecida en radionucleidos naturales de las series del U y del Th. Por último, hay que destacar la concentración de Cd, un factor 10 superior a un suelo típico sin perturbar.

Por otro lado, es importante señalar que con la utilización del YR se pretende la sustitución de una materia prima (yeso natural) por yeso artificial (residuo, YR). En este sentido, podemos indicar que sus difractogramas, Figura 2, son similares, apareciendo los picos correspondientes a la fase cristalina yeso dihidrato, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Atendiendo a la composición de los mayoritarios, se puede calcular y demostrar que la fase de yeso dihidrato supone alrededor del 73-75%, quedando el resto como fases amorfas compuestas por hidróxidos de hierro, calcio y titanio.

Además, tanto para el cemento tomado como referencia CEM, como para el clinker Portland usado, se realizó una evaluación mineralógica, obteniéndose espectros similares a los observados en la bibliografía (19). Los espectros del cemento y del clinker puro solo presentan una diferencia fundamental; la aparición del pico correspondiente a la fase yeso en la muestra de cemento. Este yeso se le añade para realizar funciones de retardante del fraguado, como se ha comentado con anterioridad. Ambos materiales están constituidos por una mezcla de fases cristalinas, donde los compuestos mayoritarios son

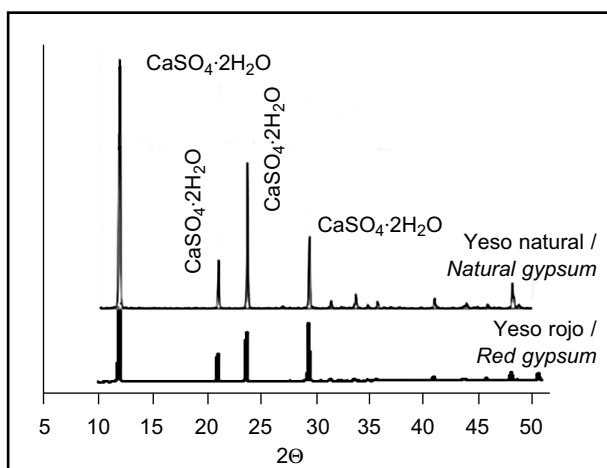


Figura 2. Difractograma correspondiente a las muestras de YR y YN.

Figure 2. Diffraction obtained for the RG and NG samples.

fact is very important in order to evaluate the commercial application of red gypsum. In Table 3, we observe that the majority of heavy metal concentrations in the RG are lower than in the reference soils, with the exception of Cr, Nb, Zn, Pb and As, that are similar to data found in the literature (11, 15). Also of interest is the relatively high levels of thorium found in the RG, which is unsurprising given that the raw material used in the titanium dioxide pigment industry (ilmenite) is practically a NORM material (mineral enriched in natural radionuclides) (11). Finally, it is necessary to note that the concentration of Cd in RG is a factor of 10 higher than in a typical undisturbed soil.

We like to highlight that with the use of YR we intend to replace a raw material, such as natural gypsum, by a waste. In this sense, we should note (see Figure 2) that the diffractograms obtained for RG and NG are very similar, as expected, which indicates that the main crystalline phase is $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Attending to the majority composition, we can deduce that the gypsum phase is around 73-75%, being the rest fraction amorphous phases composed by iron and calcium hydroxides and iron and titanium oxides.

On the other hand, the diffractograms obtained in the analysis of the commercial cement taken as reference and the clinker used in the mixtures formed with red gypsum were analyzed, being obtained concordant results with the found ones in the literature for the same materials (19). Both diffractograms (commercial cement and clinker) are quite similar but with one essential difference, a peak in the gypsum phase appears in the cement diffractogram which, obviously, does not appear in the clinker diffractogram. We remark once again that the role of gypsum in the cement is to act as a set

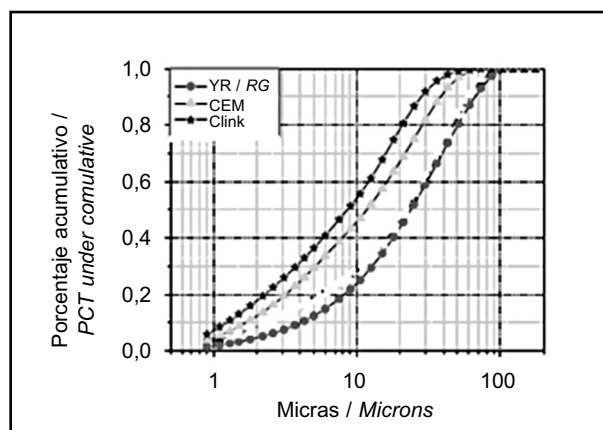


Figura 3. Granulometría de las muestras de cemento (CEM), clinker (Clink) y yeso rojo (RG).

Figure 3. Granulometric distribution in the conventional clinker (Clink), commercial cement (CEM) and in the RG.

la alita (C_3S), y la belita (C_2S). Además, presentan fases minoritarias típicas como son el aluminato tricálcico (C_3A) y la fase ferrítica (C_4AF) (22).

Un aspecto importante a tener en cuenta en el cemento y sus adiciones es el tamaño de grano. En la Figura 3 se muestra la granulometría de las materias primas utilizadas y la del yeso rojo. Estos datos muestran que el yeso rojo presenta una distribución granulométrica con un máximo entorno a las 40 μm . Este valor es ligeramente superior al que presenta el cemento ($\approx 30 \mu m$) y el clínker ($\approx 20 \mu m$) empleados.

3.2. Ensayos realizados para las mezclas formadas con yeso rojo

3.2.1. DRX para las diferentes mezclas realizadas

Una vez se han caracterizado las materias primas que se van a usar y el material de referencia, se procedió al estudio de las diferentes cementos estudiados (mezclas mostradas en la Tabla 1). La caracterización se hizo en pasta (cemento + agua), a los 28 días con los diferentes porcentajes mostrados de YR, comparándose con el cemento Portland tomado como referencia. Los resultados obtenidos por DRX se muestran en las Figuras 4a y 4b.

Podemos observar que los espectros obtenidos para todas las muestras ensayadas son similares al obtenido para la muestra de referencia, siendo la YC la que más se asemeja. En este sentido, podemos señalar como la presencia de ettringita se detecta en el espectro de la mezcla YC, es decir, la de clínker con un 10% de YR. En las mezclas con menos contenido de YR (YA e YB) apenas se detecta dicha fase mineral, lo cual se debe a la baja cantidad de yeso que se aporta al cemento.

retardant in its solidification. Both the commercial cement and the raw clinker are formed by a mixture of crystalline phases, the majority compounds being: allite and bellite. In addition, they have minority phases such as the tricalcium aluminate and ferritic phases (22).

An important aspect to take into account in the cement and its additions is the grain size. Regarding to this, Figure 3 states the fineness of the raw materials and the red gypsum. This data shows that the red gypsum has a particle size distribution with a maximum of around 40 microns. This value is slightly higher than the maxima found for concrete ($\approx 30 \mu m$ and clinker ($20 \approx \mu m$).

3.2. Tests conducted for mixtures made with red gypsum

3.2.1. DRX for the different mixtures made

Once we have characterized the raw materials to be used and the reference material, we have examined the different mixtures raised in Table 1. The mineralogical characterizations of the three mixtures (cement + water) with different percentages of RG, were performed 28 days after production, and were compared with the CEM diffractogram. The results obtained are shown in Figures 4a and 4b.

We can see that the diffractograms of the samples with RG are very similar to the diffractogram of the commercial cement taken as reference, being the YC sample the most similar. In this sense, it is necessary to remark that the presence of ettringite is detected in the spectrum of the mixture YC, ie, clinker with 10% of YR. In mixtures containing less RG (YA and YB) hardly the signal of ettringite can be detected, due to the low amount of gypsum that contains the cement.

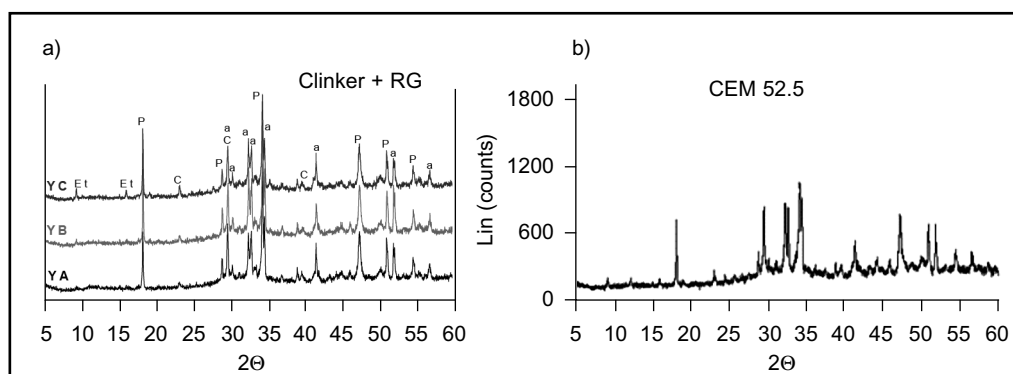
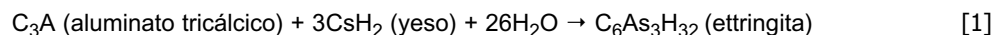


Figura 4. a) Espectros de DRX de los diferentes cementos obtenidos por la adición de yesos rojos (Tabla 1), Leyenda: a = alita; P = Portlandita; Et = Ettringita; C = calcite. b) Difractograma correspondiente al cemento comercial.

Figure 4. a) Diffractograms obtained for the three hydrated cements generated with RG as an additive (see Table 1), Symbols: A = allite; P = Portlandite; Et = Ettringite; C = calcite. b) Diffractogram of CEM.

La ettringita se forma como consecuencia de la reacción del yeso con el C_3A , ecuación [1]. Estos resultados indican que el yeso rojo adicionado al clinker reacciona como lo haría un yeso convencional.



3.2.2. Relación agua/cemento, resistencia y tiempo de fraguado

El primer paso, una vez realizadas las mezclas de clinker y yeso rojo en diferentes porcentajes (Tabla 1), fue determinar la relación agua/cemento (a/c) necesaria para obtener una "consistencia normal" en la pasta de cemento formada, tal y como está definida y regulada en la Norma UNE-EN 196-3. Todas las relaciones a/c obtenidas con las mezclas con yeso rojo fueron similares a las obtenidas para un cemento comercial (CEM); véase Tabla 4.

Se observa que la resistencia mecánica de los cementos con YR mejora al incrementar el porcentaje de YR adicionado. De hecho, en la muestra YC (10% de YR) los valores de resistencia son similares a los obtenidos en la muestra de cemento comercial. Esto es importante, ya que muestra la posibilidad de usar el YR en un alto porcentaje como sustituto del yeso natural en la fabricación de cementos, llevando asociada una reducción de clinker y, por tanto, el consecuente ahorro en costes que ello supone, ya que el cemento comercial contiene sobre un 97% de clinker y 3% de yeso natural.

Los resultados obtenidos relativos al fraguado de los morteros realizados con cementos que contienen YR (Tabla 4) fueron totalmente comparables a los obtenidos para el cemento de referencia (CEM), y siempre en los intervalos exigidos por la normativa española (RC-08). Hay que destacar que tanto el tiempo de inicio del fraguado (T_i) como el de final (T_f) se prolongan al ir aumentando la cantidad de yeso rojo adicionado.

Ettringite is formed as a result of the reaction of gypsum with the C_3A , equation [1]. These results indicate that red gypsum added to the clinker reacts just like conventional gypsum.

3.2.2. Water/cement ratio, strength and setting time

The first step after the formation of the three dried mixtures of clinker with red gypsum (see Table 1) was to determine the appropriate water/cement (W/C) relation in weight terms for obtaining a "normal" consistency of the paste formed, as defined in the UNE-EN 196-3 regulation in the Spanish law. All the W/C ratios obtained are quite similar, with no significant differences found between the commercial and red gypsum cements, see Table 4.

In relation to the mechanical behaviour of the cements formed, we can see that improves when more red gypsum is added to the cements, thereby approaching the resistance values of the commercial cement. In fact, in the YC sample (10% red gypsum) the mechanical resistance values are similar to those for the commercial cement. This is important, as it supports the use of red gypsum as an additive in the formation of cements and because it is possible to reduce the amount of clinker used, with all the economic benefits that this entails (cost savings). In this sense, it is necessary to remember that the commercial cement taken as reference in our study contains approximately 97% clinker and 3% natural gypsum.

The hardening of cement can be defined as the change over time that is produced in the consistency of the paste formed until it acquires the consistency of a solid. The results for the mixtures made with RG (Table 4) were fully comparable to those obtained for CEM, being in the range of values required by Spanish law, RC-08. Finally, it is interesting to note that the initial (T_i) and final setting (T_f) time, are prolonged by increasing the proportion of red gypsum used.

Tabla 4 / Table 4

Relación agua cemento a/c, valores de resistencia a presión y flexión (MPa), inicio (T_i) y final (T_f) del fraguado (min). Estos valores han sido comparados con los del cemento comercial tomado como referencia (CEM).
W/C ratios, values of bending and compression strength (MPa), initial (T_i) and final (T_f) setting times (min). For comparison, these properties for commercial cements (CEM) taken as reference in this work are also shown.

	a/c / W/C	Flexión / Bending		Compresión / Compression		Tiempos / Time	
		2 días / 2 days	28 días / 28 days	2 días / 2 days	28 días / 28 days	T_i	T_f
CEM	0.27	6.8 ± 0.3	10.1 ± 1.2	34.4 ± 0.4	61.3 ± 1.0	139	224
YA	0.29	4.2 ± 0.15	9.8 ± 0.6	17.8 ± 0.3	51.7 ± 0.6	82	129
YB	0.27	5.4 ± 0.25	8.2 ± 2.7	23.1 ± 0.3	57.9 ± 1.0	108	298
YC	0.29	7.6 ± 0.8	10.8 ± 0.8	31.5 ± 0.8	59.6 ± 1.5	216	351

3.2.3. Estudios de lixiviación y análisis por MEB

Por último, para comprobar la movilidad ambiental de los diferentes elementos traza, así como las impurezas mayoritarias de hierro y titanio, en las muestras de cementos ensayadas y del cemento tomado como referencia, se ha aplicado a alícuotas de esos cementos el test de lixiviación TCLP (17). Este tipo de ensayos es muy relevante en la evaluación del posible impacto ambiental generado por los metales peligrosos contenidos en un residuo. En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos tras la aplicación del mencionado test de lixiviación, comparándolos con los valores máximos permitidos dados por la Norma US EPA.

Los datos mostrados en la Tabla 5 indican que en el lixiviado de la muestra YC, aquella con mayor proporción de yeso rojo (90% clinker + 10% YR), no se observa un incremento apreciable en ninguno de los metales analizados en relación al lixiviado procedente del cemento de referencia (CEM). Además, estas concentraciones (obtenidas en el experimento de lixiviación) están muy por debajo de los límites dados por la US EPA.

La Directiva 2003/53/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 18 de junio del 2003 limita la comercialización, uso y puesta en el mercado de cementos y derivados del mismo conteniendo, una vez hidratados, más de 2 mg/kg de cromo hexavalente soluble en agua (determinado como porcentaje en masa de cemento seco). El objeto de esta legislación es minimizar la posible aparición de dermatitis alérgica por contacto debida al cromo VI soluble en agua. Atendiendo a los resultados obtenidos en la Tabla 5 para el test de lixiviación, y teniendo en cuenta los factores de conversión a aplicar para expresar los resultados como porcentaje en masa de cemento seco, se llega a la conclusión de que el cemento YC tiene un contenido en cromo total soluble de 1,6 mg/kg. Suponiendo la situación más desfavorable (todo el cromo lixiviado fuera cromo VI), los valores

3.2.3. Leaching studies and SEM analysis

Finally, to test the mobility from the chemical point of view of the trace elements, and the impurities of iron and titanium from the cement samples, the TCLP (17) leaching test was also applied to some of them. This type of testing is important to evaluate the potential environmental impacts generated by hazardous metals contained initially in the cements formed. Table 5 shows the results obtained after the application of that leaching test, compared with the maximum allowable values given by the standard US EPA.

The values shown in Table 5 indicate that in the leachate sample YC, which has the greater proportion of red gypsum (90% clinker + 10% YR), is not observed an increase in some of metals compared to the leaching of the reference cement (CEM). On the other hand, the values are clearly lower than the limits imposed by US EPA.

Directive 2003/53/EC of the European Parliament and the Council of 18 June 2003, limits the manufacturing, use and placing on the market of cement containing, when hydrated, more than 2 mg/kg of chromium (VI) soluble in water, determined as a percentage by mass of dry cement. The purpose of this legislation is to minimize the possible occurrence of allergic contact dermatitis due to the water-soluble chromium VI. Based on the results in Table 5 for the leaching test and taking into account the conversion factors applied to express the results as percentage weight of dry cement, leads to the conclusion that YC has total water soluble chromium content of 1.6 mg/kg within the cement. Assuming the worst situation that all the chromium leached out chromium VI the values would be below the limit set by the regulations, 2 mg/kg. Moreover, the concentration of Cr(VI) has been

Tabla 5 / Table 5

Resultados de lixiviación (µg/L) obtenidos mediante el test TCLP para las muestras de cemento con yeso rojo (YC) y CEM. Valores límites dados en la norma US EPA.

Leachability concentrations of metals (µg/L) from the red gypsum cement YC, and from the reference cement (CEM), obtained by TCLP test.

	YC	CEM	US EPA
V	24	89	-
Cr	82	89	5000
As	1.9	1.1	5000
Se	13	16	1000
Cd	<1	<1	1000
Ba	235	317	100000
Pb	24	8.8	5000
Ti	3.2	<1	-
Fe	<1	<1	-

obtenidos demuestran que el Cr(VI) está por debajo del límite marcado por esta normativa. Aún así, se han determinado las concentraciones de Cr(VI) soluble atendiendo a la Norma UNE-196-10, obteniéndose concentraciones en Cr(VI) soluble en el intervalo 0,08 y 0,10 mg/kg para las muestras YA, YB e YC y 0,22 mg/kg para la muestra de cemento tomada como referencia, CEM.

Para determinar la forma en que las impurezas mayoritarias que presenta el yeso rojo, sobre todo hierro y titanio, se incorporan a la matriz del cemento generado con este residuo, se realizó un estudio por MEB-EDX de la muestra YC, ya que esta es la que presenta una mayor proporción de YR. Los elementos con número atómico más alto (como el Fe y Ti) aparecen de color más claro en relación a la matriz del clinker (número atómico bajo) que aparece en gris (Figura 5). Los resultados obtenidos por EDX muestran que la matriz cementante (punto 2) presenta la composición típica de la pasta hidratada ($\text{Ca/Si} = 2,2 \pm 0,1$), mientras que las partículas detectadas con color más claro están formadas principalmente por hierro (punto 1) y/o titanio más hierro (punto 3), como se puede ver en la Figura 5. Con todo lo dicho anteriormente, podemos concluir que el YR reacciona con la matriz cementante y las partículas ricas en hierro y titanio que contiene el yeso rojo quedan atrapadas en el interior de la misma con sus contaminantes muy ligados a la matriz, hecho que se ha demostrado directamente con los resultados de la lixiviación (Tabla 5).

3.2.4. Estudio radiológico

Finalmente, tal y como se indicó previamente, al tratar con un residuo procedente de una industria NORM, es necesario realizar un estudio desde el punto de vista

determined attending to the UNE-196-10 norm, and we have obtained concentrations in Cr(VI) in the interval 0.08-0.10 mg/kg for the YA, YB and YC samples and 0.22 mg/kg for the cement sample, CEM.

In order to analyze how the red gypsum impurities are incorporated in the final cement product, a detailed study by SEM (EDX) was made with the YC cement sample which is the one presenting a higher percentage of YR. This technique allows us to obtain information on the various stages in the making up of the material by distinguishing differences between shades of gray. The heavier elements appear lighter in color, so the presence of titanium and iron appear to be white in colour, being very easy to distinguish them from the rest of the matrix that presents different shades of gray. The SEM (EDX) results show how the binder matrix (point 2) has the typical composition of cement paste (Ca/Si ratio = 2.2 ± 0.1). The bright particles imbedded in the matrix are formed either by iron (point 1) or by iron plus titanium (point 3), as can be deduced from the corresponding X-ray spectra obtained at these points, which are also shown in Figure 5. These results indicate that the red gypsum added to the clinker reacts in a similar way to the natural gypsum, with all the particles enriched in iron and titanium trapped in the main matrix, as was deduced from the results of leaching shown in Table 5.

3.2.4. Radiological study

Lastly, it is necessary to stress that we deal with a waste from a NORM industry, making it necessary to conduct a study from the radiological point of view for the new

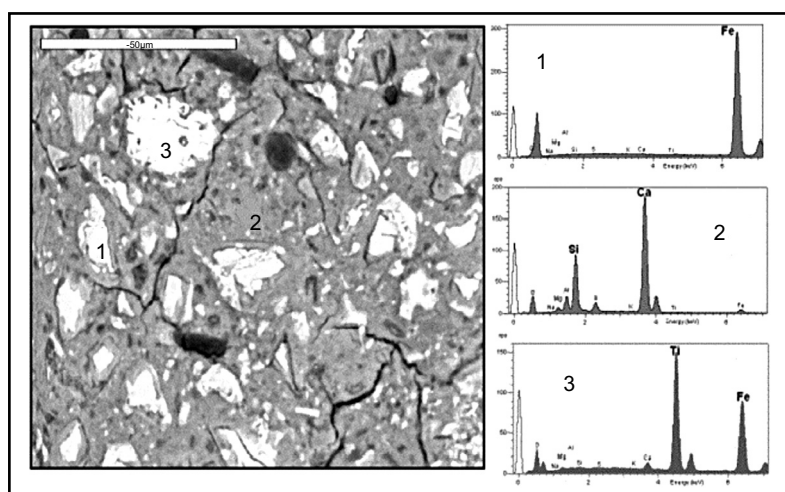


Figura 5. Imagen por MEB del cemento formado con el 10% de yeso rojo, muestra YC. A la derecha, se muestran además los espectros de rayos X, correspondientes con las zonas marcadas en la figura.

Figure 5. SEM image, of the cement formed by the mixture of conventional clinker with 10% of RG (YC sample, Table 1). The X-ray spectra corresponding to some spots in the sample are also shown (right-side images).

radiológico de los nuevos materiales obtenidos. Para ello, se procedió al análisis radiactivo de las muestras de clínker y yeso rojo a través de la medida de los radionucleidos presentes en estas muestras, para proceder a continuación al cálculo del parámetro "índice de riesgo externo" "I", definido en la ecuación [2].

$$I = \frac{C_{226Ra}}{300 \text{ Bq/kg}} + \frac{C_{232Th}}{200 \text{ Bq/kg}} + \frac{C_{40K}}{3000 \text{ Bq/kg}} \quad [2]$$

donde C_{226Ra} , C_{232Th} , C_{40K} son las concentraciones de las actividades del ^{226}Ra , ^{232}Th y ^{40}K respectivamente, expresadas en Bq/kg.

Existen diferentes recomendaciones internacionales para los valores de referencia de las concentraciones de radionucleidos naturales en materiales de construcción. En nuestro caso se han aplicado los valores de referencia establecidos por la Unión Europea para el índice "I", ecuación [2], y que pueden consultarse en su publicación *Radiation Protection*, nº 112. En este caso, y para no superar la dosis de 1 mSv/a, en materiales usados en grandes cantidades (cemento, hormigón, etc.), el valor de "I" debe ser inferior a la unidad.

A continuación (Tabla 6), se muestran los valores obtenidos para el índice "I", en las diferentes mezclas ensayadas, así como en el YR y el clínker.

Podemos ver que el índice "I" presenta valores inferiores al señalado anteriormente como de referencia, ya no sobrepasa el valor de 1 en todas las mezclas estudiadas. Este hecho hace especialmente competitivo al yeso rojo en su uso en la industria cementera frente a otros residuos usados actualmente y producidos por otras industrias NORM. Así, por ejemplo, el fosfoyeso generado en la producción de ácido fosfórico presenta un valor de "I" = 3-3,5 (23), o las cenizas volantes procedentes de las centrales térmicas, que presentan valores del índice "I" muy variables, entre 0,22 y 5,2, según la procedencia del carbón usado (24).

4. CONCLUSIONES

Una vez se han caracterizado desde el punto de vista físico y químico tanto el yeso rojo como los cementos generados con diferentes proporciones de este residuo, el yeso rojo, y se han analizado en profundidad los datos

materials obtained. With this end, we have performed the radiometric analyses of samples of red clinker and gypsum, and calculated the so-called external risk index "I" as defined in equation [2].

Where C_{226Ra} , C_{232Th} , C_{40K} are the concentrations of the activities of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K respectively, expressed in Bq/kg.

For building materials, different international recommendations propose reference values for the natural radionuclide concentrations in building materials. To perform the evaluation, the values of reference given today by the European Union for the index "I", equation [2], in its publication *Radiation Protection* 112, were followed. In this case, for not over passing the dose of 1 mSv/a, the value should be "I ≤ 1" for materials used in bulk (cement, concrete, etc.).

In Table 6 the values obtained for the index "I" in the different mixtures tested, in the YR and in the clinker are compiled.

It can be observed that index "I" is significantly lower than the previously reported as reference, ie, the value of 1 in not overpassed for any sample or cement generated. This fact makes to red gypsum particularly competitive to be used in the cement industry, compared to the waste currently produced by other NORM industries. For example, compared with the phosphogypsum generated in the production of phosphoric acid, which has a value "I" = 3-3.5 (23) or with the fly ash from thermal power plants, which has an index value "I", between 0.22 and 5.2 (24).

4. CONCLUSIONS

After the characterization from the physico-chemical viewpoint of the red gypsum and the cements produced with a proportion of this waste, and after the analysis in detail of the data obtained from different tests with the

Tabla 6 / Table 6
 Valores del índice de riesgo externo "I" para las diferentes mezclas.
External risk rate "I" in different samples.

	YR / RG	Clinker	YA	YB	YC
Índice "I" / Index "I"	0.74	0.27	0.29	0.30	0.33

obtenidos de las diferentes ensayos realizados a dichas muestras, las principales conclusiones que pueden extraerse de este trabajo sobre el uso del este residuo en la fabricación de cementos y morteros con base de cemento Portland, son las que a continuación se detallan.

En primer lugar, se ha observado que el yeso rojo regula aceptablemente los tiempos de fraguado del cemento de forma similar a como lo hace un yeso natural. Por otra parte, en cuanto a la granulometría, podemos afirmar que posee un tamaño de grano óptimo para ser adicionado al clinker, lo cual evita su previa molienda, tal y como se hace con el yeso natural.

En segundo lugar, se ha comprobado que al ir aumentando el contenido de yeso rojo añadido al clinker se obtienen resistencias mecánicas equivalentes a las obtenidas con el yeso natural, siendo similares a las del cemento de referencia para el caso de la muestra con mayor contenido de yeso rojo, la YC, que contiene un 10% de YR. Destacar también, desde el punto de vista mineralógico y microestructural, que el yeso rojo adicionado produce las mismas fases minerales que se dan en los morteros con cementos tradicionales fabricados con el yeso natural.

Adicionalmente, y dado que estamos tratando la valorización de un residuo industrial, las partículas potencialmente contaminantes que contiene este yeso (ricas en hierro y titanio) son fijadas físicamente a la matriz cementante, y por tanto no suponen un riesgo por lixiviación para el medio ambiente, lo cual se ha demostrado mediante los test de lixiviación TCLP de la USEPA.

También se ha realizado un estudio radiológico de los diferentes cementos obtenidos porque este residuo (YR) procede de una industria NORM, el cual ha demostrado que el riesgo radiológico es despreciable para las personas que habitan viviendas construidas con cementos conteniendo yesos rojos.

Por todo lo dicho anteriormente, y como conclusión central de este trabajo de investigación, se puede afirmar que el yeso rojo puede ser aplicado como sustituto del yeso natural para la fabricación de cementos comerciales, sin perjuicio para la calidad del mismo, ni para el medio ambiente ni las personas. Por otra parte, las propiedades de los cementos fabricados con diferentes mezclas de yeso rojo YA (97,5% clinker + 2,5% YR), YB (95% clinker + 5% YR) e YC (90% clinker + 10% YR), se han comparado con un OPC (Ordinary Portland Cement), conteniendo 97% clinker y 3% yeso natural. Los resultados obtenidos demuestran que la mezcla que mejor comportamiento presenta es la YC. Este hecho implica un ahorro de clinker, en torno al 4-5%, manteniendo propiedades similares al cemento Portland comercial.

RG generated cements, the main conclusions to be drawn from this work regarding to the possible use of the red gypsum in the manufacturing of cement and mortar with Portland cement base are the followings.

Firstly, it was observed that the red gypsum retards the setting times of the cement just like natural gypsum. Moreover, in terms of grain size, it can be said that the grain size is optimal to be added to the clinker.

Secondly, it has been proven that when the amount of red gypsum added to the clinker is increased until 10%, the mechanical strengths are equivalent to those obtained with natural gypsum. Also it can be noted that, from the mineralogical and microstructural viewpoint, the added red gypsum produces the same mineral phases that occur with the use of natural gypsum.

Finally, as we are dealing with the valorization of an industrial waste, the potentially polluting particles contained in this gypsum (rich in iron and titanium) are physically fixed in the cement matrix, not being consequently a risk to the environment due to potential leaching, fact demonstrated by the USEPA TCLP tests. In addition, there is not risk for the RG use for the manufacturing of cements from the radiological point of view.

In addition, it has been also done a radiological study of the different cements manufactured due to the red gypsum waste comes from a NORM industry, and it has been demonstrated that these RG cements do not generate any radiological risk for the people living in houses built with these cements.

All the previously mentioned facts indicate that the red gypsum can be applied as a substitute of natural gypsum for the manufacturing of commercial cements, without detriment to its quality and with not impact in the environment. In addition, the best results, comparable with the obtained with OPC (Ordinary Portland Cement), containing 97% of clinker and 3% of natural gypsum, were found when 10% of RG was mixed with the clinker. This fact implies a saving of clinker, about 4% to 5%, maintaining similar properties to the commercial Portland cement.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado gracias al proyecto PROFIT "Valorización de los yesos rojos generados en la producción de dióxido de titanio" (CIT-310200-2007-47).

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the PROFIT Project "Valorization of red gypsum from the industrial production of titanium dioxide" (CIT-310200-2007-47).

BIBLIOGRAFÍA / BIBLIOGRAPHY

- (1) Kacimi, L.; Simon-Masseron, A.; Ghomari, A.; Derriche, Z.: "Reduction of clinkerization temperature by using phosphogypsum", *Journal of Hazardous Material*, vol. B137 (2006), pp. 129-137. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.053>
- (2) Liu Y.; Lin, C.; Wu, Y.: "Characterization of red mud derived from a combined Bayer process and bauxite calcination method", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 146 (2007), pp. 255-261. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.015>
- (3) Deydier, E.; Guilet, R.; Sarda, S.; Sharrock, P.: "Physical and chemical characterization of crude meat and bone meal combustion residue: waste or raw material?", *Journal of Hazardous Materials*, vol. B121 (2005), pp. 141-148. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.02.003>
- (4) Vangelatos, I.; Angelopoulos, G. N.; Boufounos, D.: "Utilization of ferroalumina as raw material in the production of Ordinary Portland Cement", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168 (2009), pp. 473-478. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.049>
- (5) Chen, G.; Lee, H.; Young, K. L.; Yue, P. L.; Wong, A.; Tao, T.; Choi, K. K.: "Glass recycling in cement production: an innovative approach". *Waste Manage*, vol. 22 (2002), pp. 747-753. [http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00047-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00047-8)
- (6) Tsakiridis, P. E.; Agatzini-Leonardou, S.; Oustadakis, P.: "Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 116 (2004), pp. 103-110. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.08.002>
- (7) Alp, I.; Deveci, H.; Yazıcı, E. Y.; Türk, T.; Süngün, Y. H.: "Potential use of pyrite cinders as raw material in cement production: Results of industrial scale trial operations", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 166 (2009), pp. 144-149. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.129>
- (8) López, F.; Cuadros, F.; Segador, C.; Ruiz, A.; García, J.; Mena, A.; Sotullo, S.; Giacola, E.; Ferrer, J. A.; Heras, M. R.: "El edificio PETER. Un ejemplo de integración de las energías renovables en la edificación", *DYNA Ingeniería e Industria*, vol. 85-9 (2010), pp. 723-731.
- (9) Roji, E.; Cuadrado, J.; Elosegui, U.: "Diseño de bloques de hormigón encaminado a la optimización de su comportamiento técnico", *DYNA Ingeniería e Industria*, vol. 82-3 (2007), pp. 30-34.
- (10) McNulty, G. S.: "Production of titanium dioxide", Proceedings of NORM V International Conference, 19-22 March Seville (2007), Spain.
- (11) Gázquez M. J.; Bolívar J. P.; García-Tenorio, R.; Vaca, F.: "Physicochemical characterization of raw materials and co-products from the titanium dioxide industry", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 166 (2009), pp. 1429-1440. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.067>
- (12) Hughes, P. N.; Glendinning, S.; Manning, D. A. C.; Noble, B. C.: "Production of 'green concrete' using red gypsum and waste", *Proceedings of the ICE-Engineering Sustainability* (2010), vol. 163, pp. 137-146.
- (13) Claisse, P.; Ganjian, E.; Tyrer, M.: "The use of secondary gypsum to make a controlled low strength material", *The Open Construction and Building Technology Journal*, vol. 2 (2008), pp. 294-305.
- (14) Hodson, M. E.; Valsami-Jones, E.; Cotter-Howells, J.; Dubbin, A. J.; Kemp, A. J.; Thornton, I.; Warren, A.: "Effect of bone meal (calcium phosphate) amendments on metal release from contaminated soils —a leaching column study", *Environ. Pollut.*, vol. 112, pp. 233-243. [http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00116-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00116-0)
- (15) Fauziah, I.; Zauyah, S.; Jamal, T.: "Characterization and land application of red gypsum: a waste product from the titanium dioxide industry", *The Science of the Total Environment*, vol. 188 (1996), pp. 243-251. [http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697\(96\)05179-0](http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(96)05179-0)
- (16) Potgieter, J. H.; Potgieter, S. S.; Mccrindle, R. I.: "A comparison of the performance of various synthetic gypsums in plant trials during the manufacturing of OPC clinker", *Cem. and Concr. Res.* (2004), vol. 34, pp. 2245-2250. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.002>
- (17) US EPA, Test Methods for Evaluating Solid Waste-Physical Chemical Methods, SW-846 (1997), US Environmental Protection Agency, Washington DC. <http://www.epa.gov/SW-846/main.htm>
- (18) Directive 2003/53/EC (the 26th amendment of the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (nonylphenol, nonylphenol ethoxylate and cement).
- (19) Hewlett, P. C.: "Chemistry of cement and concrete", fourth edition, Elsevier Butterworth-Heinemann editorial, Oxford.
- (20) Vangelatos, I.; Angelopoulos, G. N.; Boufounos, D.: "Utilization of ferroalumina as raw material in the production of Ordinary Portland Cement", *Journal of Hazardous Material*, vol. 168 (2009), pp. 473-478. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.049>
- (21) Gao, R.: "Composition of the Continental Crust, Treatise of Geochemistry", vol. 3 (2003), Elsevier, the Crust, pp. 1-64.

- (22) Mollah, M. Y. A.; Vempat, R. K.; Lin, T.C.; Cocke, D. L.: "The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material systems", *Waste Management*, vol. 15, nº 2, (1995), pp. 137-148. [http://dx.doi.org/10.1016/0956-053X\(95\)00013-P](http://dx.doi.org/10.1016/0956-053X(95)00013-P)
- (23) Mas, J. L.; Bolívar, J. P.; Pérez-Moreno, J. P.; Martín, J. E.; San Miguel, E. G.; García-Tenorio, R.: "External radiation assessment in a wet phosphoric acid production plant", *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 67 (2009), pp. 1930-1938. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.06.004>
- (24) Kovler, K.; Haquin, G.; Manashever, V.; Ne'eman, E.; Lavi, N.: "Limitation of radionuclides concentration in building materials available in Israel", *Building and Environment*, vol. 37, (2002), pp. 531-537. [http://dx.doi.org/10.1016/S0360-1323\(01\)00048-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0360-1323(01)00048-8)

* * *