

Obtención de cementos belíticos de sulfoaluminatos a partir de residuos industriales

Obtaining a sulfoaluminate belite cement by industrial waste

I.ELKHADIRI*, A.DIOURI*, A.BOUKHARI*, F.PUERTAS**, T.VÁZQUEZ**

(*Laboratoire de Chimie du Solide Appliquée, Laboratoire Associé Francophone 501, Faculté des Sciences Université Mohammed V, Marruecos

(**)Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC), España

Fecha de recepción: 27-IX-02

Fecha de aceptación: 27-I-03

MARRUECOS/ESPAÑA

RESUMEN

Los clínkeres belíticos de sulfoaluminatos se obtienen por cocción de crudos a temperaturas moderadas, hacia 1.250 °C. Esos crudos se componen de carbonato de calcio mezclados con dos subproductos industriales: cenizas volantes pobres en óxido de calcio y fosfoyeso. Los clínkeres obtenidos se caracterizaron a través de Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y por la determinación de CaO libre. El comportamiento hidráulico de los cementos elaborados de los clínkeres con el 7% de yeso se estudió por DRX, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), FTIR y Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

SUMMARY

Sulfoaluminate belite clinkers by burning raw at moderate temperatures near 1.250 °C were synthesized. The used mixtures were made by calcium carbonate blended to two industrial wastes: low calcium fly ash and phosphogypsum. The clinkers were characterised by X-Ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (FTIR) and free lime. The hydraulic behaviour of the obtained cements, by adequate clinkers with 7% of added gypsum, was followed by XRD, scanning electronic microscopy (SEM), FTIR and NMR.

PALABRAS CLAVE: clínkeres belíticos de sulfoaluminatos, ceniza volante, fosfoyeso, hidratación

KEYWORDS: sulfoaluminate belite clinkers, fly ash, phosphogypsum, hydration

1. INTRODUCCIÓN

El hormigón de cemento portland es el material de construcción más utilizado en el mundo. La obtención del cemento portland supone, lamentablemente, la incorporación a la atmósfera de una elevada proporción de CO₂; así, la producción de 1 tonelada de cemento conlleva la emisión de una tonelada de CO₂, aproximadamente. Dado que este gas contribuye en gran proporción al efecto invernadero y al calentamiento de la Tierra, los países desarrollados están considerando el poner en práctica medidas muy estrictas para limitar las emisiones de CO₂. Por otra parte, la evolución de los países precisa para desarrollar su infraestructura que la producción de hormigón aumente, con lo cual se espera que en un futuro próximo la producción de cemento se incremente de

1. INTRODUCTION

Portland cement concrete is a major construction material worldwide. Unfortunately, the production of portland cement release large amount of CO₂ into the atmosphere; for example the production of one tonne of cement contributes approximately one tonne of CO₂ into the atmosphere. Because this gas is major contributor to the greenhouse effect and the global warming of the planet, the development countries are considering very severe regulations and limitations on the CO₂ into emissions. Due to the infrastructure needs of developing countries, the demand for concrete and consequently cement is expected to increase significantly in the near future. The net cement

forma considerable. Se estima que la incorporación de CO_2 a la atmósfera aumentará anualmente de 1,4 a casi 2 billones de toneladas (1).

En los últimos tiempos se ha impulsado el desarrollo de clínkeres modificados, para obtener cementos especiales de bajo consumo energético y con bajo desprendimiento de CO_2 (2, 3). Una vía de solución es la producción de cemento a partir de crudos con bajos módulos de cal (4). Esto supone un incremento en el contenido de belita y una disminución del de alita. Los cementos basados en belita pueden ser fabricados en el horno a una temperatura más baja que la correspondiente a un cemento portland convencional. En consecuencia, el total de CO_2 emitido puede ser reducido (5); además, la menor temperatura de formación de esos tipos de clínker reduce también la emisión de NO_x .

La belita se hidrata lentamente (6, 7) y por ello el cemento presenta resistencias mecánicas, a primeras edades, generalmente bajas. En la moderna industria de la construcción se precisa que aquella belita presente una mayor reactividad, o que se integren en la composición del clínker otras fases adicionales más reactivas. De ahí, la adición de fases tales como el sulfoaluminato cálcico, $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$.

Los cementos belíticos de sulfoaluminatos son muy interesantes debido a su bajo consumo energético y a los beneficios medioambientales que aportan. El requerimiento teórico de calor total de ese tipo de cemento es de 1.337 kJ/kg, notablemente más bajo que el del cemento portland, que consume, aproximadamente, 1.756 kJ/kg (8). Además es posible producir esos cementos no sólo a partir de productos tradicionales, tales como la caliza, el yeso, la arcilla y la bauxita, sino también de subproductos industriales, como pueden ser el fosfoyeso, las cenizas volantes, las escorias de horno alto y otros subproductos que contengan CaO , Al_2O_3 , SiO_2 y SO_3 en su composición (9-13).

La composición mineralógica del clínker de cemento belítico de sulfoaluminato contiene generalmente C_2S , $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ y CS como constituyentes mayoritarios, y pequeñas proporciones de cal libre y fase ferrítica. A causa de la relativamente baja temperatura de formación y de la fácil molturabilidad en relación al clínker portland ordinario, estos cementos se conocen también como "cementos de baja energía".

En el presente trabajo, se utilizan fosfoyeso marroquí, cenizas volantes bajas en CaO , y CaCO_3 para la preparación de cementos belíticos de sulfoaluminatos a dos temperaturas diferentes. El proceso de hidratación se siguió a través de Difracción de Rayos X (DRX),

production in the world is expected to increase from 1.4 billion tonnes to almost two billions tonnes of CO_2 into the atmosphere every year (1).

In the recent times a lot of attention has been paid to the development of some modified special cement clinkers, leading to energy saving and lowering CO_2 release (2, 3). One approach is the production of cement with a lower lime standard of the raw meal (4). A reduction in the lime standard leads automatically to an increased belite content and decreases alite content. Belite based cements can therefore be manufactured at lower kiln temperatures than conventional portland cement. Total CO_2 emissions from cement manufacture could be reduced (5), the burning temperature for cement clinker also reduces the emission of NO_x .

Belite it self hydrates slowly (6, 7) and early mechanical strength is generally low, and the modern construction industry requires that the belite should have enhanced reactivity, or that an additional more reactive phase is incorporated. However, the addition of reactive component such as calcium sulfoaluminato phase, $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$.

Sulfoaluminato belite cement attracts much attention due to its lower energy consumption and environmental benefits. The total theoretical heat requirement for sulfoaluminato belite cement is 1.337 kJ/kg compared with approximately 1.756 kJ/kg in the case of portland cement (8). Further more, it is possible to fabricate these cement from commercial materials such as limestone, gypsum, clay and bauxite, also from industrial wastes and by-products such as phosphogypsum, fly ash, blast furnace slag and other waste materials containing CaO , Al_2O_3 , SiO_2 and SO_3 (9-13).

The sulfoaluminato belite clinker mineralogy typically contains C_2S , $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ and CS as major constituents, with small amount of free lime and ferrite. Due to the relatively low firing temperature and ease of grinding as compared with ordinary portland clinker, these cements are also referred to as low energy cements.

In this work, the moroccan phosphogypsum, low-calcium fly ash and pure CaCO_3 are used in the preparation of sulfoaluminato belite cement at two different temperatures. The formation of hydration products has been followed by X-ray diffraction (XRD),

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

2. EXPERIMENTAL

La composición química de los subproductos industriales (cenizas volantes bajas en CaO y fosfoyeso) utilizados como productos de síntesis se da en la Tabla 1.

La ceniza volante se mezcló con carbonato cálcico molido con una relación de $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 2$; al producto resultante se le denomina $\overline{\text{FC}}_2$.

Se prepararon dos composiciones mezclando el 10 y el 15% de fosfoyeso y $\overline{\text{FC}}_2$, respectivamente; se las denominó $\overline{\text{FC}}_2\text{P}_{10}$ y $\overline{\text{FC}}_2\text{P}_{15}$.

Esas mezclas se molieron en mortero de ágata con etanol absoluto, durante 30 minutos; la composición se da en la Tabla 2.

Scanning Electronic Microscopy (SEM), Infrared Spectroscopy IR (FTIR) and NMR.

2. EXPERIMENTAL

As starting materials, pure carbonate calcium and two Moroccan industrial waste materials (low-calcium fly ash and phosphogypsum) were used. The chemical composition of those waste materials is shown in Table 1.

The fly ash is blended with powdered calcium

carbonate in a $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 2$ ratio and

the resultant mix named $\overline{\text{FC}}_2$.

Two raw mixtures noted $\overline{\text{FC}}_2\text{P}_{10}$ and $\overline{\text{FC}}_2\text{P}_{15}$ prepared by adding 10 and 15 % of phosphogypsum to $\overline{\text{FC}}_2$, respectively.

The raw mixtures are ground in the agate mortar with the absolute ethanol during 30 minutes; the composition of the raw mixtures is listed in the Table 2.

TABLA 1/TABLE 1
Composición química de los residuos utilizados (% en peso)
Chemical composition of waste materials used (% by weight)

	Ceniza volante <i>Fly ash</i>	Fosfoyeso <i>Phosphogypsum</i>
SiO ₂	48.33	9.50
CaO	7.00	30.45
Al ₂ O ₃	30.60	2.80
Fe ₂ O ₃	5.10	0.90
P ₂ O ₅	0.93	0.5
SO ₃	-	42.90
MgO	2.19	0.30
K ₂ O	0.60	-
MnO	0.14	-
F	-	0.15
P.F./LOI	4.87	9.8

Las muestras se colocaron en crisoles de platino y se trataron en un horno eléctrico como sigue: se calienta inicialmente a 800 °C durante tres horas; posteriormente se homogeneizan (molienda intermedia), se “peletiza” y, a continuación, se calientan a una velocidad de 6° C/minuto, a temperaturas de 1.250 y 1.350 °C. Finalmente, las muestras se enfrían al aire después de mantenerlas a esas temperaturas durante 30 minutos. Los clínkeres obtenidos se analizaron por DRX, FTIR y SEM. El CaO libre se determinó por el método de etilenglicol.

El cemento se preparó moliendo el clínker correspondiente con 7% de yeso. Las muestras se amasan con agua destilada, con una relación a/s = 0,5 y posteriormente se conservaron en tubos de ensayo de polietileno. Las pastas mantenidas a una temperatura de 20±1 °C se conservan durante 1, 3, 7 y 28 días. Después de cada período de tiempo las muestras se extrajeron de los tubos y se procedió a congelar las reacciones de hidratación mediante su inmersión en acetona y etanol. Las pastas obtenidas se analizaron a través de DRX, SEM, FTIR y ²⁹Si MNR.

The mixtures placed into platinum crucibles and burnt in electric furnace according to the following profile: the raw mixtures heated during 3 hours at 800 °C; the calcined products were homogenised by an intermediate grinding, pelleted and followed by heating rate of 6 °C/min until 1.250 °C or 1.350 °C, after 30 minutes burning at those temperatures the samples are cooled in air. The clinkers were analysed by XRD, FTIR and SEM. The quantity of free CaO was estimated by ethylene glycol extraction method.

The cement is prepared by grinding each the clinker with 7% of gypsum. The specimens were mixed with distilled water with a w/s=0.5 and placed in polyethylene tubes. The pastes were conserved for 1, 3, 7 and 28 days of hydration at 20±1°C. At the end of the each hydration period the specimens were removed, the reaction stopped with acetone and ethanol and analysed by XRD, SEM, FTIR and ²⁹Si NMR.

TABLA 2/TABLE 2
Composición química de los crudos (% en peso)
Chemical composition of a raw mixtures (% by weight)

	$\bar{F}\bar{C}_2$	$\bar{F}\bar{C}_2\bar{P}_{10}$	$\bar{F}\bar{C}_2\bar{P}_{15}$
SiO ₂	18.60	17.68	17.22
CaO	37.17	36.50	36.17
Al ₂ O ₃	11.76	10.87	10.42
Fe ₂ O ₃	1.96	1.86	1.80
P ₂ O ₅	0.36	0.37	0.38
SO ₃	-	4.29	6.44
MgO	0.84	0.79	0.76
K ₂ O	0.23	0.21	0.20
MnO	0.05	0.05	0.06
F	-	0.02	0.02
LSF*	55.36	57.53	58.73
MS*	1.36	1.39	1.41
MA*	6.00	5.84	5.79
MG**	-	0.86	0.93

*: Módulo de KUHL/ *KUHL modulus*

** : Módulo de formación de C₂AS/*Modulus of C₂AS formation*

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 3 se presenta la determinación semicuantitativa de las fases cristalinas identificadas por DRX, en los clínkeres \overline{FC}_2P_{10} y \overline{FC}_2P_{15} , obtenidos a 1.250 °C ó 1.350 °C en un tiempo de cocción de 30 minutos.

Los difractogramas de esos clínkeres (\overline{FC}_2P_{10} y \overline{FC}_2P_{15}) muestran que la fase cristalina mayoritaria es la belita ($\beta-C_2S$) y el sulfoaluminato cálcico (C_4A_3S), caracterizado por la línea en $d=3.76\text{\AA}$ (14, 15); la brownmillerita (C_4AF) y el aluminato tricálcico (C_3A) aparecen en pequeña proporción. También se observa la presencia de gehlenita (C_2AS) con una intensidad decreciente a medida que aumenta la proporción de fosfoyeso (\overline{FC}_2P_{15}). La cal libre de los clínkeres se da en la Tabla 4. En los clínkeres obtenidos (tanto a 1.250 como a 1.350 °C) el contenido en cal libre es inferior al 1%, lo que indica que el proceso de clinkerización se completó a temperaturas próximas a 1.250.°C.

3. RESULTS AND DISCUSION

The semi-quantitative evaluation of the identified crystalline phases by XRD of clinkers \overline{FC}_2P_{10} and \overline{FC}_2P_{15} , obtained at 1.250 °C or 1.350 °C for 30 min is given in Table 3.

The XRD analysis of those clinkers (\overline{FC}_2P_{10} and \overline{FC}_2P_{15}) show that the major mineralogical phases are belite phase ($\beta-C_2S$) and the calcium sulfoaluminate phase (C_4A_3S), characterised by the peak at $d=3.76\text{\AA}$ (14, 15), with a small quantities of brownmillerite (C_4AF) and tricalcium aluminate (C_3A). Also it shows the presence of gehlenite (C_2AS), which its intensity decreases when the amount of phosphogypsum increases also (\overline{FC}_2P_{15}). The free lime of clinkers is listed in Table 4. In all obtained clinkers (both at 1.250 and 1.350 °C) the content of free lime is less than 1%, which explains that the clinkerisation process is completed at temperature near to 1.250 °C. During this

TABLA 3/TABLE 3

Estimación semicuantitativa de las fases cristalinas identificadas
Semi-quantitative estimation of the identified crystalline phases

	T= 1.250 °C		T= 1.350 °C	
	\overline{FC}_2P_{10}	\overline{FC}_2P_{15}	\overline{FC}_2P_{10}	\overline{FC}_2P_{15}
$\beta-C_2S$	+++	+++	+++	+++
C_4A_3S	+++	+++	+++	+++
C_3A	+	-	-	-
C_4AF	++	+	++	+
C_2AS	+++	+	+++	+
CaO	-	-	-	-

+++ : Abundante/Abundant; ++ : Moderado/Moderate; + : Poco/Little; - : Trazas/Traces

TABLA 4/TABLE 4

Contenido CaO libre (% en peso)
CaO free content (% by weight)

	T= 1.250 °C		T= 1.350 °C	
	\overline{FC}_2P_{10}	\overline{FC}_2P_{15}	\overline{FC}_2P_{10}	\overline{FC}_2P_{15}
CaO _{libre(free)}	0.28	0.60	0.28	0.43

Durante este proceso el CaO generado por la descomposición del carbonato cálcico, reacciona con SiO_2 , Al_2O_3 , SO_3 y Fe_2O_3 formando C_2S , C_3A , C_4AF , $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ y C_2AS . La presencia de fosfogyeso como fuente de SO_3 , incrementa la velocidad de formación del $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$, disminuyendo la cal libre. Ello es debido a las propiedades fundentes y mineralizadoras de sus impurezas, tales como el P_2O_5 y la fluorita (13, 16). En sendos trabajos de investigación, S. Sahu et al. (17) y H. Li et al. (18) han propuesto un modulo (MG) de formación del C_2AS para calcular la composición química de los crudos.

process CaO generated by the decomposition of calcium carbonate reacts with SiO_2 , Al_2O_3 , SO_3 and Fe_2O_3 forming C_2S , C_3A , C_4AF , $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ and C_2AS . Due to the use of phosphogypsum, like a source of SO_3 , the rate formation of $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ increases and a decreases free lime is produced, owing to the fluxing and mineralising properties of its impurities such as P_2O_5 and fluorine (13, 16). In the study carried out by S. Sahu et al. (17) and H. Li et al. (18) have proposed a modulus of C_2AS formation (MG) for monitoring the chemical composition of the raw mix.

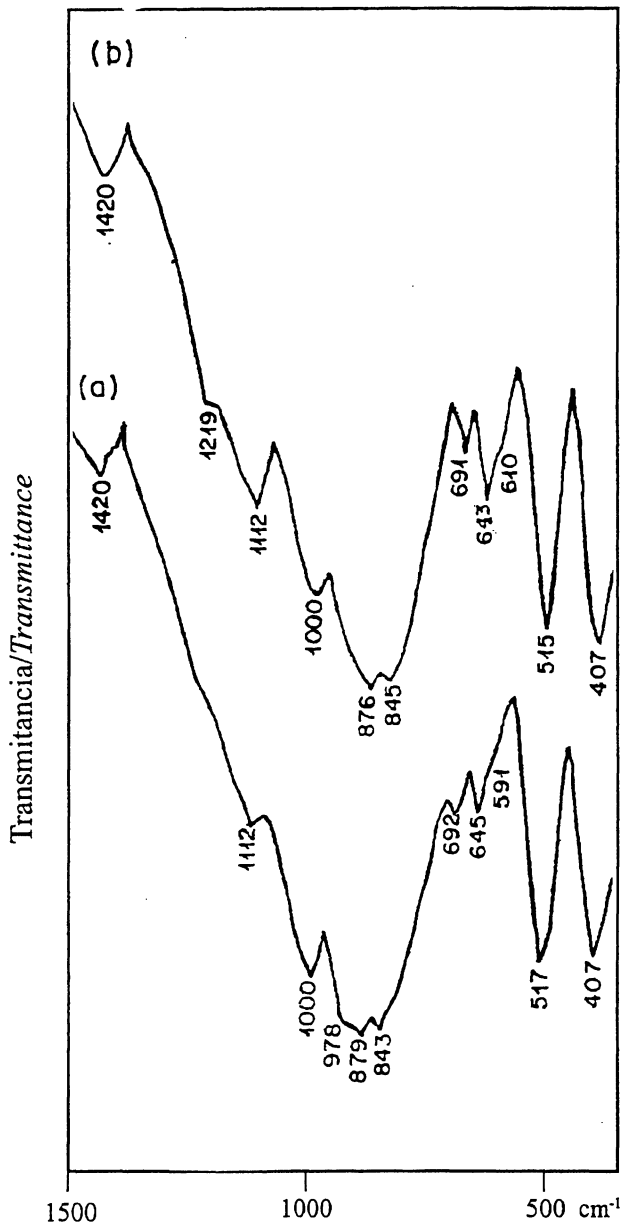


Figura 1.- Espectros IR de los clinkeres FC_2P_{10} . a) $T^{\circ} = 1.250\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $T^{\circ} = 1.350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figure 1.- Infrared spectra of FC_2P_{10} clinkers. a) $T^{\circ} = 1.250\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $T^{\circ} = 1.350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

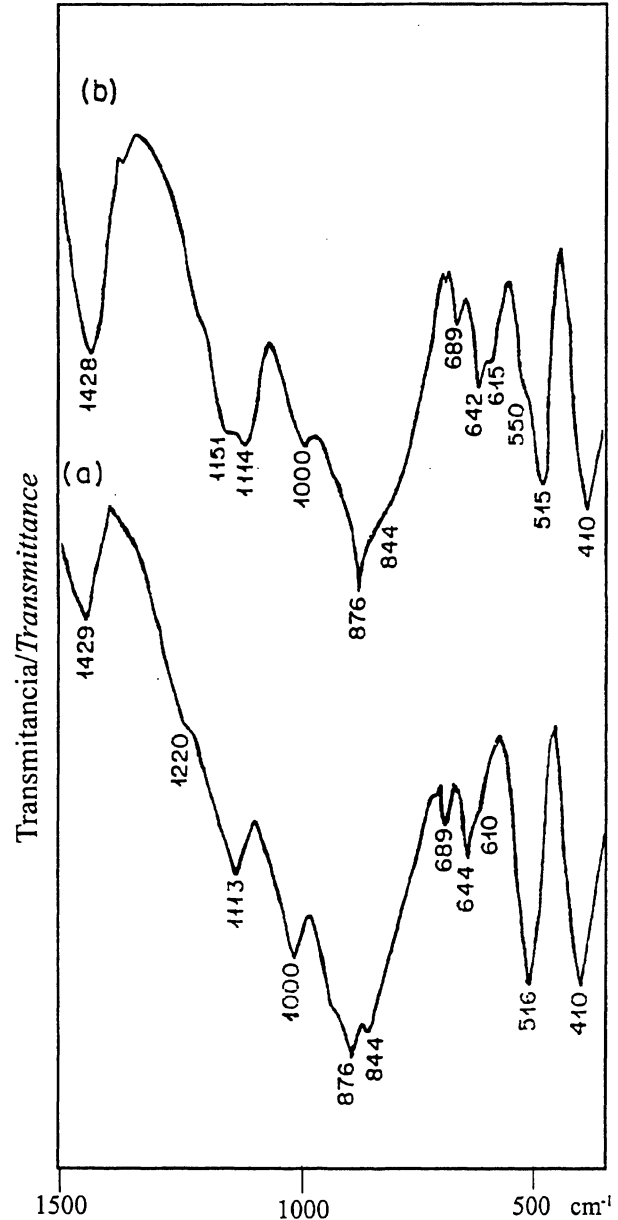


Figura 2.- Espectros IR de los clinkeres FC_2P_{15} . a) $T^{\circ} = 1.250\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $T^{\circ} = 1.350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figure 2.- Infrared spectra of FC_2P_{15} clinkers. a) $T^{\circ} = 1.250\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $T^{\circ} = 1.350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Este módulo es el siguiente:

| This modulus is described as follow:

$$MG = \frac{[\text{CaO}+1.40 \text{MgO}-0.70 \text{Fe}_2\text{O}_3-0.732 \text{Al}_2\text{O}_3-0.7 (\text{SO}_3-0.40 \text{Al}_2\text{O}_3)]}{1.87 \text{SiO}_2} \quad [1]$$

Los autores han indicado que sí el MG teórico es menor que 1 ($MG < 1$), es factible que se forme C_2AS y que aparezca en el clínker sintetizado. De acuerdo con ello, en las muestras estudiadas, el MG resultante da valores de 0,86 y 0,93, respectivamente, para el \overline{FC}_2P_{10} y el \overline{FC}_2P_{15} . Esto explica la presencia de pequeñas proporciones de gehlenita en la muestra \overline{FC}_2P_{15} . El caso ideal se da con $MG = 1$.

Los espectros IR de los clínkeres \overline{FC}_2P_{10} y \overline{FC}_2P_{15} preparados a 1.250 °C y 1.350 °C se dan en las Figuras 1 y 2. Las frecuencias de absorción y la asignación de las bandas se dan en la Tabla 5. Los

The authors have indicated that if theoretically $MG < 1$, the C_2AS is liable to form and exist in final clinker. According to this modulus, in our samples, the MG modulus reaches respectively 0.86 and 0.93 for \overline{FC}_2P_{10} and \overline{FC}_2P_{15} . This explains the presence of small amount of gehlenite phase in \overline{FC}_2P_{15} sample. The ideal case will be to reach $MG = 1$.

IR spectra of \overline{FC}_2P_{10} and \overline{FC}_2P_{15} clinkers prepared at 1.250 °C or at 1.350 °C are given in the Figures 1 and 2. The absorption frequencies and their assignation are shown in Table 5. These IR spectra are similar to that

TABLA 5/TABLE 5

Frecuencias de las bandas de absorción observadas en los clínkeres \overline{FC}_2P_{10} y \overline{FC}_2P_{15}

(Frequencies of the infrared absorption bands observed in clinkers \overline{FC}_2P_{10} and \overline{FC}_2P_{15})

V.S.: Muy fuerte/Very strong; S: Fuerte/Strong; M: Medio/Medium; L: bajo/Low;
Sh: Hombro/Shoulder

Vibraciones Vibrations	Frecuencias/ Frequencies (cm ⁻¹)			
	T= 1.250 °C		T= 1.350 °C	
	\overline{FC}_2P_{10}	\overline{FC}_2P_{15}	\overline{FC}_2P_{10}	\overline{FC}_2P_{15}
AlO ₄ grupos en C ₄ A ₃ S̄ AlO ₄ grupos en C ₄ A ₃ S̄	407 (V.S)	410 (V.S)	407(V.S)	410 (V.S)
v ₄ (SiO ₄) en C ₂ S	515 (V.S)	516 (V.S)	515 (V.S)	516(V.S)
SO ₄ grupos en C ₄ A ₃ S̄	591 (Sh)	610 (Sh)	610 (Sh)	615 (Sh)
AlO ₄ grupos en C ₄ A ₃ S̄	645 (V.S)	644 (V.S)	643 (V.S)	642 (V.S)
AlO ₄ grupos en C ₄ A ₃ S̄	692 (M)	689 (M)	691 (M)	689 (M)
v ₁ (SiO ₄) en C ₂ S	843 (S)	844 (S)	845 (S)	844 (S)
v ₃ (SiO ₄) en C ₂ S	879(V.S)	876 (V.S)	876 (V.S)	876 (V.S)
v ₁ (SiO ₄) en C ₂ S	1000 (S)	1000 (S)	1000 (S)	1000(S)
SO ₄ grupos en C ₄ A ₃ S̄	1112 (M)	1113 (M)	1112 (M)	1114 (M)
v ₄ (SiO ₄) en C ₂ S	-	-	-	1151 (L)
SO ₄ grupos en C ₄ A ₃ S̄	1219 (M)	1220 (M)	1219 (M)	1220 (M)
CO ₃ ²⁻ grupos en CaCO ₃	1420 (M)	1429 (M)	1420 (M)	1428 (M)

espectros IR son similares a los del β - C_2S con algún defecto estructural, lo que se refleja por ligeros desplazamientos de las bandas correspondientes al espectro del β - C_2S puro (19). Esos defectos son atribuidos a la presencia de iones extraños en las estructuras cristalinas. En todos los espectros IR se observan las bandas características de los grupos SO_4 y de los grupos AlO_4 , lo que se atribuye a la presencia de $C_4A_3\bar{S}$ (14). Las bandas de absorción características de gehlenita no pueden distinguirse a causa del fuerte solapamiento de los grupos SiO_4 y AlO_4 del β - C_2S y del $C_4A_3\bar{S}$ a 800-1.000 cm^{-1} . La existencia de vibraciones hacia 1.420 cm^{-1} revela la presencia de grupos CO_3^{2-} generados por la carbonatación de las muestras durante su exposición a la atmósfera (20).

A partir de los resultados de DRX y FTIR, y de los valores de los contenidos de la cal libre se puede deducir que el clínker belítico de sulfoaluminato FC_2P_{15} obtenido a 1250 °C tiene una composición mineralógica adecuada. Los estudios sobre la hidratación se realizaron a partir del cemento preparado por molienda de ese clínker (FC_2P_{15}) con un 7% de yeso.

En los difractogramas de Rayos X de las muestras hidratadas y curadas a 20±1 °C (Figura 3) se observa que el yeso añadido y el $C_4A_3\bar{S}$ han reaccionado casi completamente después de 1 día de hidratación y que el principal producto que se forma es la ettringita, lo que indica la alta reactividad del $C_4A_3\bar{S}$. La buena reactividad del sulfoaluminato cálcico ($C_4A_3\bar{S}$) puede ser atribuida a las impurezas de fosfoyeso en los crudos y, probablemente, a la presencia de álcalis en el cemento (21, 22).

El contenido de ettringita permanece constante, como se deduce de todos los difractogramas; este hecho coincide con la observación de J. Sharp et al. (4), los cuales han indicado que después de periodos de hidratación largos -superiores a un año- del cemento belítico de sulfoaluminato, los difractogramas no cambian significativamente.

Los espectros IR de las muestras hidratadas se dan en la Figura 4 y las frecuencias correspondientes y su asignación en la Tabla 6. También se incluye en la figura el espectro del β - C_2S . No se observa ninguna evolución de las bandas características del silicato bicálcico.

Los resultados obtenidos por ^{29}Si NMR se representan en la Figura 5. En todos los espectros está presente una señal a -71.38 ppm, asignada a unidades Q^0 de tetraedros de SiO_4 de la fase C_2S (23). De esos resultados se deduce que el silicato

of β - C_2S with some defects reflected by slight displacements of the bands regarding to the pure β - C_2S spectrum (19). Those defects are attributed to the presence of strange ions in its crystalline structures. All IR spectra contain characteristic bands of sulphate groups SO_4 and aluminates AlO_4 groups attributed to the presence of $C_4A_3\bar{S}$ (14). The characteristic absorption bands of gehlenite cannot be distinguished because are overlapped with those of SiO_4 and AlO_4 groups of β - C_2S and $C_4A_3\bar{S}$ at 800-1.000 cm^{-1} . The existence of vibrations at ~1.420 cm^{-1} reveals the presence of the vibration CO_3^{2-} attributed to the carbonation of samples during their exhibition in the atmosphere (20).

From XRD and FTIR results joint to free lime values is concluded that the sulfoaluminato belite clinker FC_2P_{15} obtained at 1.250 °C has a mineralogical composition adequate. The hydrating study was performed from the cement prepared by intergrinding this clinker FC_2P_{15} with 7% of gypsum.

XRD patterns of the hydration samples cured at 20±1 °C (Figure 3) show that the gypsum and $C_4A_3\bar{S}$ have almost completely combined after 1 day, and the main hydration product formed is ettringite, indicating highly hydraulic reactivity of $C_4A_3\bar{S}$. The good reactivity of the calcium sulfoaluminato phase, $C_4A_3\bar{S}$, can be attributed to the impurities of phosphogypsum in the raw mix (21, 22) and probably to the presence of alkali in cement.

The content of ettringite remains constant as shows in XRD patterns. This observation is agree with the investigation carried out by J. Sharp et al. (4) which have mentioned that after further periods of hydration of belite sulfoaluminato cement up to one year, XRD diffractograms did not change much.

IR spectra of the hydrated samples is presented in Figure 4. Also is included the β - C_2S spectrum. The absorption frequencies and their assignation are shown in Table 6. From these spectra is not observed any evolution of specific bands due to dicalcium silicate.

The results obtained by ^{29}Si NMR are represented in Figure 5. A signal at -71.38ppm is present in all spectra, and it is assigned to Q^0 Si units due to C_2S phase (23). From these results is deduced that the

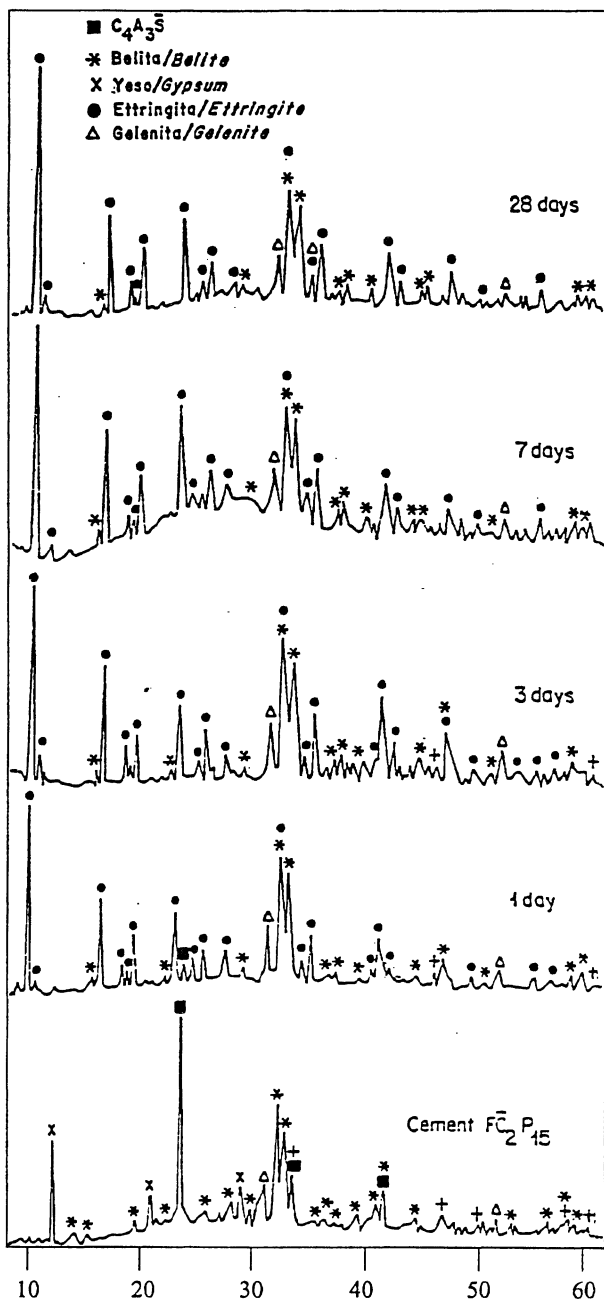


Figura 3.- Difractogramas de las muestras hidratadas.
 Figure 3.- XRD patterns of hydrated samples.

bicálcico presente en este cemento no ha reaccionado en el tiempo de la experimentación.. Este hecho se confirma a través de los resultados obtenidos por FTIR. Deben realizarse más estudios para conocer el efecto del tamaño de partícula sobre la reactividad de esta belita.

La microfotografía de SEM de la pasta hidratada se presenta en la Figura 6. El estudio realizado por SEM ha demostrado que la duración del curado ejerce una marcada influencia sobre la microestructura de las pastas hidratadas. Después de

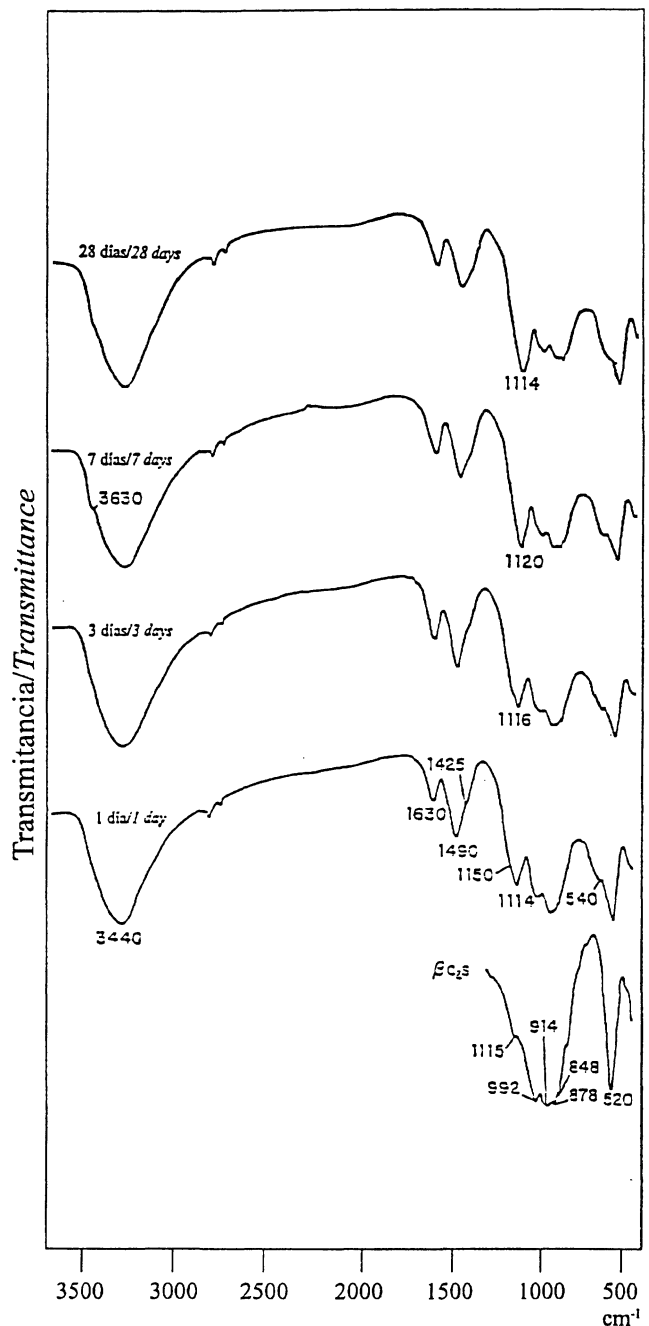


Figura 4.- Espectros IR de las pastas hidratadas.
 Figure 4.- IR spectra of hydrated pastes.

bicalcium silicate present in this cement has not reacted during the studied time. These results are confirmed by the FTIR results. More investigations must be carried out for knowing the effect of particle size on belite reactivity.

The SEM image of the hydrated paste are presented in the Figure 6. SEM study has demonstrated that the curing process duration has a very marked influence on the microstructure of hydrated pastes. After 28 days the

TABLA 6/TABLA 6

Frecuencias (cm^{-1}) de las bandas de absorción detectadas en las pastas de FC_2P_{15} a 1, 3, 7 y 28 días de hidratación

Frequencies (cm^{-1}) of the infrared absorption bands observed in the FC_2P_{15} pastes at 1, 3, 7 and 28 days

(V.S): Muy fuerte (*Very strong*), (S): Fuerte (*Strong*), (m): Medio (*Medium*), (V.W): Muy débil (*Very Weak*)

Aft: Ettringita (*Ettringite*),

AFm: Monosulfoaluminato hidratado (*Monosulphate hydrate*), CSH_2 : Yeso (*Gypsum*)

Vibración <i>Vibration</i>	Frecuencias (<i>Frequencies</i>) (cm^{-1})			
	1 día (<i>day</i>)	3 días (<i>days</i>)	7 días (<i>days</i>)	28 días (<i>days</i>)
ν_2 (SO_4)	420 (V.W) (Aft)	420 (m) (Aft)	420 (m) (Aft, AFm)	420 (m) (Aft, AFm)
ν_4 (SiO_4)	518 (V.S) (β - C_2S)	518 (V.S) (β - C_2S)	520 (F) (β - C_2S)	520 (F) (β - C_2S)
AlO_4 Groups	551 (m) (Aft)	550 (m) (Aft)	-	-
ν_4 (SO_4)	610 (m) (Aft)	610 (m) (Aft)	620 (m) (Aft)	620 (Aft)
ν_4 (SO_4)	655 (m) (CSH_2)	-	-	-
ν_1 (SiO_4)	855 (S) (β - C_2S)	855 (S) (β - C_2S)	855 (S) (β - C_2S)	855 (S) (β - C_2S)
ν_3 (SiO_4)	880 (V.S) (β - C_2S)	882 (V.S) (β - C_2S)	882 (V.S) (β - C_2S)	882 (V.S) (β - C_2S)
ν_3 (SiO_4)	920 (V.S) (β - C_2S)	917 (V.S) (β - C_2S)	920 (V.S) (β - C_2S)	920 (V.S) (β - C_2S)
ν_3 (SiO_4)	992 (S) (β - C_2S)	990 (S) (β - C_2S)	992 (S) (β - C_2S)	992 (S) (β - C_2S)
ν_3 (SO_4)	1120 (V.S) (Aft)	1120 (V.S) (Aft)	1100 (V.S) (AFm)	1100 (V.S) (AFm)
ν_3 (SO_4)	1145 (m) (CSH_2)	1145 (m) (CSH_2)	-	-

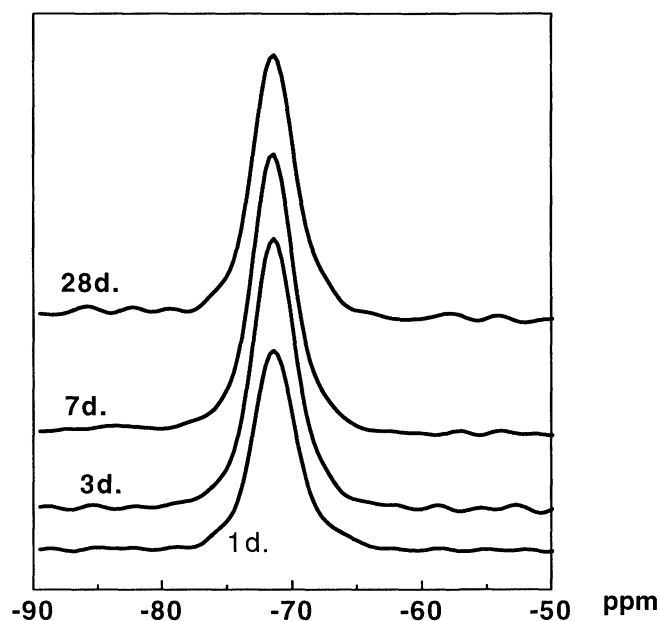


Figura 5.- Espectros de ^{29}Si RMN de las pastas hidratadas a 1, 3, 7 y 28 días.

Figure 5.- ^{29}Si NMR spectra of the hydrate pastes at 1, 3, 7 and 28 days.

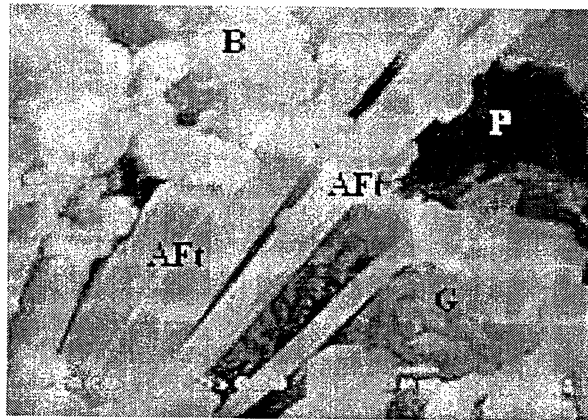
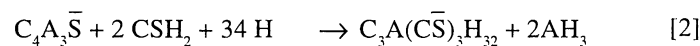


Figura 6.- Imagen de SEM de la pasta de cemento $F\bar{C}_2P_{15}$ hidratada a los 28 días.

Figure 6.- SEM images of the 28 days hydrated paste of cement $F\bar{C}_2P_{15}$.

AFt: Ettringite (Ettringite); B: Belita (Belite); G: Gel; P: Poro (Pore).

28 días (Figura 6) la ettringita (AFt) está bien desarrollada, en forma de finas agujas ($\approx 4 \mu\text{m}$) cubiertas por un gel en forma de lámina, con presencia de cristales en forma de placas, por la formación de monosulfoaluminato cálcico hidratado, $C_4\bar{A}SH_{12}$ (AFm), aunque la belita permanece siempre sin hidratar. A través de estos resultados, la formación de los productos de hidratación se pueden explicar como sigue: el proceso de hidratación se inicia por la hidratación del $C_4\bar{A}_3\bar{S}$ dando lugar a la ettringita (AFt), y dado que la fase belítica no reacciona, no se produce portlandita, $Ca(OH)_2$, mientras que la ettringita se forma de acuerdo con la siguiente reacción (18):



De esta reacción se puede deducir que el gel que cubre los cristales de ettringita podría ser o bien la gibbsite, $Al_2(OH)_6$ o bien algún aluminato cálcico hidratado. Wang et al (24) han indicado que cuando el cemento de sulfoaluminato es amasado con agua los compuestos $C_4\bar{A}_3\bar{S}$ y CSH_2 comienzan a disolverse; los iones Al^{3+} , SO_4^{2-} y Ca^{2+} procedentes del $C_4\bar{A}_3\bar{S}$ y del yeso (CSH_2) pueden formar en la disolución el gel, que precipita más adelante con facilidad dentro de los grandes poros de la pasta de cemento. También I. Ikeda (25) ha indicado que la hidratación del $C_4\bar{A}_3\bar{S}$ en presencia de yeso forma disoluciones sólida de ettringita acompañadas por geles de gibbsite, CAH_{10} , C_4AH_{13} , C_2AH_8 , C_3AH_6 .

4. CONCLUSIÓN

En el presente trabajo se demuestra que la ceniza volante y el fosfoyeso pueden utilizarse para la

ettringite (AFt) are well developed like a thin needles ($\approx 4 \mu\text{m}$) and covered by a gel like flakes, with the presence of platy due to the formation of monosulphate hydrate $C_4\bar{A}SH_{12}$ (AFm), but the belite is always unhydrated. From this result we can explain the formation of the hydrated products as follow: The hydration process is initiated by the hydration of $C_4\bar{A}_3\bar{S}$ phase giving the formation of ettringite (AFt), and since the belite phase does not reacted, there was no portandite $Ca(OH)_2$ produced and the ettringite was formed according to the following reaction (18):

From this reaction we can deduce that the type of gel, which cover the ettringite crystals could be a gibbsite $Al_2(OH)_6$ or some calcium aluminate hydrates. Wang et al. (24) have indicated that when sulfoaluminate cement mixed with water, $C_4\bar{A}_3\bar{S}$ and CSH_2 begin to dissolve; Al^{3+} , SO_4^{2-} and Ca^{2+} from $C_4\bar{A}_3\bar{S}$ and gypsum (CSH_2) may faster in the solution to form gel, which seems easier to precipitate in large pore farther from cement particles. Also I. Ikeda (25) has mentioned that the hydration of $C_4\bar{A}_3\bar{S}$ in the presence of gypsum conducted to the formation of ettringite solid solutions accompanied by gibbsite gels, CAH_{10} , C_4AH_{13} , C_2AH_8 , C_3AH_6 .

4. CONCLUSION

The study that we led shows that the fly ash and the phosphogypse can be used in the preparation of the

preparación de crudos para la obtención de clínker belítico de sulfoaluminato. Este clínker constituido mayoritariamente por belita y la fase sulfoalumínica presenta una buena aptitud a la cocción, con una temperatura de formación recomendable de 1.250 °C. La hidratación del cemento sulfoalumínico que se ha preparado con la adición de yeso al clínker sintetizado, indica que el C_4A_3S se hidrata rápidamente formando ettringita. La alta velocidad de la reacción puede deberse a las impurezas presentes en la ceniza volante y en el fosfoyeso. La belita permanece anhidra durante los 28 días de duración del ensayo, pero la caracterización de la microestructura por SEM revela la existencia de un gel al lado de la ettringita, que se identifica como AH_3 (gibbsita), u otro del tipo C-A-H.

Deben realizarse más estudios para conocer el efecto del tamaño de partícula sobre la reactividad de esta belita.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer al CSIC/CNCPRST de Marruecos la concesión del proyecto de Cooperación bilateral MA 20000008, a través del cual se ha realizado esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Malhotra, V. M. (1998): «Role of supplementary cementing Materials in Reducing Greenhouse gas Emissions». MTL Division Report MTL98-03 (OP and J), Natural Resources Canada, Ottawa, pp.17.
- (2) Ludwing, U. and Pohlmann, R. (1986): «Investigation on the Production of low lime Portland cements». Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cements, Río de Janeiro, Vol. II, pp. 363-371.
- (3) Lawrance, C. D. (1986): «The production of low energy cements». Proceedings of the 8th International Congress on Chemistry of Cement, Río de Janeiro, Brazil, Vol. II, p. 363-371.
- (4) Sharp, J.H.; Lawrance, C.D. and Yang, R. (1999): «Calcium sulfoaluminate cements-low energy cements, special cement or what?». Advanced Cement Research, N° 11, p. 13-31.
- (5) Uchikawa, H. (1994), «Management strategy in cement technology for the next century: Part2». World Cement, October , p. 49.
- (6) Taylor, H. F. W. (1997): «Cement chemistry», 2nd Ed., Thomas Telford, London.
- (7) Kurdowski, W., George C. and Sorrentino F. (1986), «Special cements», Proceedings of the 8th International Congress on Chemistry of Cement, Río de Janeiro, Brazil, Vol. I, p. 293-318.
- (8) Janotka, I. and Kraji, L. (1995): «An experimental study on the up grade of sulfoaluminate belite cement systems by blending with portland cement». Advanced Cement Research, N° 1, pp. 35-41.
- (9) Arjunan P., M.R.Silsbee and Roy D.M. (1999): «Sulfoaluminate belite cement from low -calcium fly ash and sulfur-rich and other industrial by products». Cement and Concrete Research, Vol. 29, p. 1.305-1.311.
- (10) Sahu, S. and Majling, J. (1994): «Preparation of sulfoaluminate belite cement from fly ash». Cement and Concrete Research, Vol. 24, N° 6, p. 1.065-1.072.
- (11) Sun, G., Young, J. F.; Paljevic M. and Mikoc M. (1994): «Long-term hydration of $CaSiO_4$ with combined addition of silica fume, calcium sulfoaluminate and gypsum». Advanced Cement Research, Vol.6, p. 161-164.
- (12) Majling, J. and Roy, D. M. (1993): «The potential of fly ash for cement manufacture», American Ceramic Society Bulletin, Vol. 72, N°10, p. 77-80.
- (13) Valenti, G. L., Santoro L. and Garofano, R. (1987): «High -temperature synthesis of calcium sulfoaluminate from phosphogypsum», Thermochimica Acta, N° 113, p. 269 -275.
- (14) Peixing, Z., Yimin C., Liping, S. and Guanying, Z. (1992): «The crystal structure of C_4A_3S ». Proceedings of 9th International Congress on the Chemistry of Cements, New Delhi, India, Vol. III, p. 201-208.
- (15) Yammou, W., Jun'an, D. and Muzhen, S. (1986): «A investigation into cement $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-SO_3$ system», Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cements, Río de Janeiro, Brazil, Vol. II, pp. 300-305.
- (16) Santoro, L., Garofano, R. and Valenti G. L. (1986): «Calcium sulfoaluminate made from phosphogypsum and its hydration properties». Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cements, Río de Janeiro, Brazil, Vol. IV, p. 389-394.

raw mix for the production of a belite sulfoaluminate clinker. This clinker is constituted mainly of belite and the calcium sulfoaluminate phase, it present a good burnability at the recommended firing temperature 1.250 °C. The hydration of the sulfoaluminate cement prepared by the addition of gypsum to the elaborate clinker, indicated that the C_4A_3S hydrate rapidly giving the formation of ettringite. The acceleration may be due to the impurities present in the fly ash and phosphogypsum. The belite remain unhydrated during the 28 days, but the characterization of the microstructure by SEM revealed the existence of a gel besides ettringite, that we assigned it to the AH_3 gibbsite or to the C-A-H gel type.

More investigations must be carried out for knowing the effect of particle size on belite reactivity.

ACKNOWLEDGEMENTS

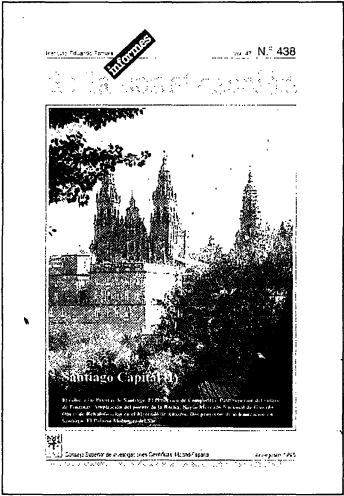
The authors wish to thank CSIC/CNCPRST from Marroc for funding this research through the project MA 20000008.

- (17) Sahu, S. and Majling, J. (1993): «Phase compatibility in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ referred to sulphoaluminate cement clinker». Cement and Concrete Research, Vol. 23, N° 6, p.1.331-1.339.
- (18) Li, H., Agrawal, D. K., Cheng J and Silsbee M.R. (2001): «Microwave sintering of sulfoaluminate cement with utility wastes». Cement and Concrete Research, Vol. 31, p. 1.257-1.261.
- (19) Vázquez, T. and Blanco-Varela, M. T. (1981): «Tabla de frecuencias y espectros de absorción infrarroja de compuestos relacionados con la química del cemento». Mater Construcc, N° 128, p. 31-48.
- (20) Bensted J and Vama S. P.(1977). World Cement Technology, Vol. 8, N° 1, p.16.
- (21) Santoro L.; Garofano R. and Valenti G.L. (1987): «Role of phosphogypsum in the hydration of calcium sulfoaluminate». Thermochemica Acta, N°116, p. 145-152.
- (22) Kasselouri V.; Tsakiridis P.; Malami Ch.; Georgali B. and Alexandridou C. (1995): «A study on the hydration products of a non-expansive sulphoaluminate cement». Cement and Concrete Research, Vol. 25, N° 8, p. 1.726-1.736.
- (23) Kirkatric R.J. and Dong Cong X. (1994): «An introduction to ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectroscopy of Cement and Concrete». Application of NMR spectroscopy to cement science, Ed. P. Colombet, A.R.Grimmer, Gordon and Breach Science Publishers, pp. 55-75.
- (24) Wang, Y., Su M., Yang, R. and Lui, B. (1992): «A Quantitative study of paste microstructure and hydration characters of sulphoaluminate cement». Proceedings of 9th International Congress on the Chemistry of Cements, New Delhi, India, vol.III, p.454-460.
- (25) Ikeda, K. (1980), «Cements along the join $\text{C}_4\text{A}_3\text{S-C}_2\text{S}$ », Proceedings of 7th International Congress on the Chemistry of Cements, Paris, France, Vol. III, pp. 31-36.

* * *

Publicaciones del Instituto Eduardo Torroja - CSIC

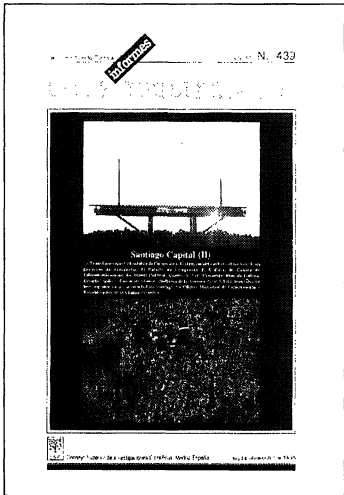
Números monográficos de INFORMES



The cover of the monograph 'Santiago Capital (nº 438)' features a black and white photograph of the Santiago de Compostela Cathedral. The title 'Santiago Capital' is printed at the bottom of the image. The top right corner of the cover indicates 'Nº 438'.

Santiago Capital (nº 438)

- El color a las puertas de Santiago.
- Un nuevo camino en Santiago, el periférico de Compostela.
- Paso superior del enlace de Fontiñas en la nueva red periférica de Santiago de Compostela. Retorno a Stonehenge.
- El puente de La Rocha en Santiago de Compostela: Ampliación de dos a cuatro carriles de circulación del puente existente en el KM 67 de la CN-550 de La Coruña a Santiago y Tuy.
- Nuevo mercado nacional de Ganado.
- Obras de rehabilitación en el mercado de abastos de la ciudad histórica de Santiago de Compostela.
- Dos proyectos de urbanización en Santiago.
- Palacio multiusos del Sar.



The cover of the monograph 'Santiago Capital (II) (nº 439)' features a black and white photograph of a modern building structure. The title 'Santiago Capital (II)' is printed at the bottom of the image. The top right corner of the cover indicates 'Nº 439'.

Santiago Capital (II) (nº 439)

- La transformación urbanística de Compostela. El planeamiento urbano al servicio de un proyecto de desarrollo (Galicia-España).
- Palacio de Congresos y Exposiciones de Galicia en Santiago (Galicia-España).
- Nueva instalación de Telecomunicaciones. Santiago de Compostela (Galicia-España).
- Centro de Arte Contemporáneo de Galicia en Santiago de Compostela (Galicia-España).
- Escuela Pública "Carme de Abaixo". Santiago de Compostela (Galicia-España).
- Avenida Xoan XXIII. Santiago de Compostela (Galicia-España).
- Edificios para Instituto de Investigación de la Universidad de Santiago. Santiago de Compostela (Galicia-España).
- La Oficina Municipal de Conservación y Rehabilitación de la Ciudad Histórica de Santiago de Compostela (Galicia-España).