

Caracterización físico-química y radiactiva de los sub-productos provenientes de la industria de dióxido de titanio para su valorización en la industria del cemento: implicaciones radiológicas

M.J. Gázquez⁽¹⁾, J. Mantero⁽²⁾, J.P. Bolívar⁽¹⁾, R. García-Tenorio⁽²⁾ y F.Vaca⁽¹⁾

¹Departamento Física Aplicada Universidad de Huelva.

²Departamento Física Aplicada II. Universidad de Sevilla.

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo la caracterización físico-química y radiactiva, de las materias primas (ilmenita y slag), residuo (yeso rojo) y co-productos (caparrosa y monohidrato), procedentes de la industria de producción de dióxido de titanio. Para ello, se analizó su composición elemental (componentes mayoritarios y elementos trazas), así como su granulometría, mineralogía, composición morfológica y contenido radiactivo. Esta caracterización pretende obtener información para las posibles aplicaciones del residuo y de los co-productos en diferentes campos como, construcción, ingeniería civil, etc.

En particular, se han estudiado las propiedades más importantes de los cementos producidos con diferentes porcentajes de yeso rojo, comparando estas mezclas con un cemento Portland comercial (CEM).

Se ha comprobado que además de cumplir todas las normas de calidad exigibles, tanto los niveles de lixiviación de elementos potencialmente peligrosos, como los niveles de radiactividad presentes en los nuevos cementos obtenidos, son ambientalmente aceptables.

ABSTRACT

The present study was conducted to characterize the raw materials (ilmenite and slag), waste (red gypsum) and several co-products (sulphate monohydrate and sulphate heptahydrated) from the titanium dioxide industry in relation to their elemental composition (major, minor and trace elements), granulometry, mineralogy, microscopic morphology, physical composition and radioactive content in order to apply this knowledge in the valorization of the co-products in fields such as construction, civil engineering, etc.

In particular, the main properties of cements produced with different proportions of red gypsum were studied, and the obtained improvements, in relation to Ordinary Portland Cements (OPC), were evaluated.

It was also demonstrated that the levels of pollutants and the radioactive content in the produced RG cements, remain within the regulated safety limits.

INTRODUCCIÓN

Debido a la creciente concienciación en la protección de la salud y el medio ambiente, actualmente la valorización de residuos generados en la mayoría de los procesos 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 sólo beneficios ambientales sino también la obtención de ciertos co-productos con valor económico que pueden ser destinados a nuevas aplicaciones [3]. Un uso potencial muy desarrollado para ciertos residuos industriales es su incorporación en la industria cementera [4-7].

Este trabajo se enmarca en la potenciación del aprovechamiento de la fracción o fracciones valorizables de los residuos generados en procesos industriales, siempre y cuando se empleen procesos ambientalmente aceptables y de impacto radiológico reducido.

Una primera etapa consiste en analizar en profundidad el comportamiento y distribución de las sustancias más relevantes y elementos potencialmente tóxicos y radiotóxicos a lo largo de las diferentes etapas del proceso industrial, con objeto de evaluar las implicaciones medioambientales y de salud en los futuros usos comerciales de los co-productos y residuos generados.

En nuestro caso, hemos realizado el estudio en una industria NORM (Natural Occurring Radioactive Materials), situada



en Palos de la Frontera, provincia de Huelva, dedicada a la producción de pigmento de dióxido de titanio (TiO_2), Tioxide Europe S.L. Es la única industria de estas características que hay actualmente en España. Esta planta, especializada en la producción de este pigmento para plásticos, lo produce 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.

Proceso industrial

El proceso comienza con la mezcla de un 85% de ilmenita (ILM), titanato de hierro, y un 15% de slag (SLAG), producto procedente de la fusión de ilmenita y enriquecido en titanio [8,9], la cual se seca y muele hasta un tamaño de grano adecuado. A continuación, la mezcla se introduce en los digestores, donde se procede a su disolución con ácido sulfúrico al 98%. Para que la reacción se lleve a cabo necesita ser activada con ácido diluido, el cual es recuperado de etapas posteriores del proceso.

La mezcla (pulpa) resultante de la digestión se hace pasar por chatarra para reducir el hierro de Fe^{3+} a Fe^{2+} , con el fin de asegurar que el hierro permanece en disolución, procediéndose después a la separación de una pequeña fracción de material inatacado (lodos insolubles), los cuales son convenientemente inertizados y almacenados.

Una vez separados los "inatacados", se realiza la precipitación por hidrólisis del dióxido de titanio. En el proceso de separación por precipitación del TiO_2 se generan una serie de efluentes, o corrientes ácidas, realizándose un filtrado y lavado de la pulpa de dióxido de titanio para eliminar los restos ácidos, ver figura 1. A continuación, se entra en

la etapa de calcinación, cuyo objeto es eliminar la hidratación que presenta el dióxido de titanio, acondicionando el producto mediante molienda, revestimiento y micronizado, hasta la obtención del pigmento comercial.

Del sobrenadante de la precipitación del dióxido de titanio se obtiene una disolución ácida fuerte, rica en sulfatos metálicos en disolución. Esta solución es tratada para obtener en primer lugar por cristalización el sulfato de hierro heptahidratado $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, conocido comercialmente como caparrosa (CAP). Posteriormente, la solución remanente se concentra, precipitando el sulfato de hierro monohidrato $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, conocido comercialmente con el nombre de Sulfafer® o monohidrato (MON). Finalmente, nos queda un ácido sulfúrico que se recicla en el proceso, como ácido débil necesario en la activación de la digestión ácida.

Del lavado final de la pulpa de TiO_2 se obtiene una corriente ácida, cuya acidez y metales presentes se neutralizan con cal, dando lugar a la formación de los yesos rojos (YR), y un líquido resultante que es eliminado mediante vertido a la ría de Huelva. Hasta ahora estos yesos rojos generados se han destinado a los vertederos. Esta política le resulta costosa a la empresa, por lo que decidieron buscar un uso comercial para los mismos.

En este estudio se ha analizado la posibilidad de sustituir el yeso natural por yeso rojo como retardante del fraguado en la fabricación de dichos cementos, comparándose las diferentes mezclas obtenidas con un cemento comercial (CEM). Hay que tener en cuenta que el yeso natural (YN) se añade al clinker¹, en una proporción de entre un 3 y un 5 % [10], como regulador del fraguado para obtener cementos comerciales. En este estudio se ha hecho un especial hincapié en el riesgo que pudiera tener dicha sustitución desde el punto de vista de la protección radiológica.



Figura 1. Esquema del proceso industrial para la obtención del dióxido de titanio

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras de materia prima (ILM y SLAG), residuo (YR) y co-productos (CAP y MON) usados en este estudio, se recogieron de la planta de producción de dióxido de titanio. Se llevaron a cabo 5 muestreos durante un mes, con el objetivo de analizar la posible variabilidad temporal en la composición de las mismas. Las materias primas se secaron a 105°C hasta peso constante, mientras que el yeso rojo y los co-productos se secaron a 45°C para evitar la pérdida de agua estructural. Tras ello se procedió a su adecuación y preparación (molienda y tamizado).

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

Tabla 1.- Porcentajes en las diferentes mezclas de clinker y yeso rojo utilizadas para obtener los diferentes cementos, junto con la muestra de cemento comercial.

Para llevar a cabo el estudio, se han realizado varias mezclas de prueba con diferentes porcentajes de yeso rojo y clinker. Las propiedades de estas mezclas se han comparado con un cemento comercial (CEM) compuesto por una mezcla de 97 % clinker y 3% yeso natural, que presenta una categoría resistente de 52.5 N/mm². Las diferentes mezclas utilizadas se presentan en la tabla 1.

En primer lugar, se realizó una identificación de las distintas fases minerales por difracción de rayos X (DRX), usando el método de polvo desorientado en un difractor Bruker, empleando la radiación K α del Cu, mediante su excitación con una corriente de 30 mA de intensidad y 40 kV de tensión. Además, se empleó la microscopía electrónica de barrido, usando un sistema JEOL JSM-5410 a 20 kV, equipado con un detector de electrones retrodispersados Tetra Link de Oxford y con un espectrómetro de rayos X dispersados.

Para el análisis químico de los elementos mayoritarios, se aplicó la técnica de fluorescencia de rayos X, utilizando para ello un espectrómetro marca Bruker S4 Pioneer, provisto con tubo de rodio y detectores de flujo y centelleo.

Para la determinación cuantitativa de los elementos traza se sometieron las muestras a un ataque ácido hasta su disolución total. Tras esta se aplicó la espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), utilizando un equipo HP4500®.

Las concentraciones de los radionúclidos por espectrometría gamma fueron medidas con detectores de germanio de alta

resolución y bajo fondo. La preparación de las muestras para estas medidas es, en este caso, su secado hasta peso constante y su molido para homogeneizar el tamaño de grano.

Por otra parte, las concentraciones de isótopos de ²³⁸U y ²³²Th se determinaron mediante espectrometría alfa, utilizando detectores semiconductores de Si de implantación iónica. Para estas medidas se usó un método radioquímico, el cual permite el aislamiento secuencial y posterior electrodeposición de los isótopos de uranio y de torio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización radiactiva

En la tabla 2 se muestran las concentraciones de actividad, en Bq/kg, de las materias primas usadas así como del residuo y los co-productos generados en el proceso de obtención del dióxido de titanio.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la ilmenita posee contenidos relativamente altos de radionúclidos correspondientes a la serie del torio y del uranio, en relación a suelos típicos no perturbados, que contienen entre 30 y 40 Bq/kg de ambas series radiactivas naturales [11]. Sin embargo esos valores son inferiores al valor de 1 Bq/g que se ha considerado por el OIEA como valor de exención para el caso de los materiales naturales [12]. Además se observa una mayor concentración de actividad en los elementos de la serie del torio que los correspondientes a la serie del uranio, en aproximadamente un factor 4.

En cuanto al slag, obtenido mediante fusión de la ilmenita para incrementar su porcentaje en titanio, los valores son inferiores a los obtenidos para la ilmenita y a los que presenta un suelo típico. Por este motivo el uso de esta materia prima en el proceso de producción, sustituyendo en una proporción determinada a la ilmenita, presenta un aspecto positivo desde el punto de vista de la protección radiológica.

En relación a la caparrosa, los resultados obtenidos indican que este co-producto tiene un contenido relativamente bajo de

Muestra	H.R.	²³⁸ U	²²⁶ Ra	²³² Th	²²⁸ Ra	⁴⁰ K
Ilmenita	3.0	95 ± 10	110 ± 10	420 ± 15	440 ± 30	30 ± 5
Slag	3.2	5.9 ± 0.6	6.1 ± 0.3	14 ± 1	9.0 ± 0.4	N.D.
Caparrosa	40	1.5 ± 0.2	N.D.	13 ± 2	4 ± 1	N.D.
Monohidrato	4.2	70 ± 3	5 ± 1	500 ± 25	60 ± 8	N.D.
Yeso Rojo	46	15 ± 1	15 ± 3	140 ± 5	70 ± 10	30 ± 5
Pulpa TiO ₂	27	0.8 ± 0.2	5 ± 1	2.5 ± 0.1	15 ± 2	N.D.

Tabla 2. Concentraciones medias de actividad, Bq/kg, de diversos radionúclidos naturales en la materia prima, co-productos, residuo y producto final en el proceso de producción de dióxido de titanio. La incertidumbre asociada a los valores medios viene dada por la desviación estándar de la media. (H.R. Humedad relativa. N.D., no detectado).



elementos radiactivos, con concentraciones para casi la totalidad de los radioisótopos inferiores a 0.01 Bq/g. Se puede concluir por ese motivo que las implicaciones radiológicas asociadas a su manipulación, comercialización y utilización son muy bajas.

En el monohidrato observamos que, aunque la concentración de los isótopos de Ra (^{226}Ra y ^{228}Ra) es baja, sí posee una proporción relativamente elevada de los radioisótopos de torio y considerable de los de uranio.

En el yeso rojo el contenido radiológico es moderado, acumulándose solo una pequeña fracción de los radioisótopos de Th y U del contenido radiactivo inicial presente en la materia prima tratada.

Por último señalar que la concentración de radionúclidos en la pulpa de dióxido de titanio es muy baja.

Composición físico-química

La ilmenita presenta la siguiente composición: Fe_2O_3 (44%) y TiO_2 (~50%), con pequeños porcentajes de SiO_2 (0.7%), MnO (1.3%) y MgO (0.33%), [13]. Por el contrario, el slag está enriquecido en titanio en relación a la ilmenita (75 % TiO_2), como se esperaba, y con menos concentración en hierro (~11% Fe_2O_3) [9]. Por otra parte, la caparrosa ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y el monohidrato ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) presentan altas concentraciones en hierro (39 y 31 %) y azufre (22 y 25%), como se corroboró por DRX. Además, debido a su proceso de formación, la caparrosa (obtenida por cristalización) presenta

una menor concentración que el monohidrato (obtenido por concentración y precipitación) de otros metales traza.

La composición mayoritaria de los yesos rojos es la siguiente: SO_3 (27%), CaO (33%) y Fe_2O_3 (12%), confiriéndole este último su característico color rojo [14-15]. Además, hay que destacar la elevada concentración de titanio en este residuo (~7% TiO_2). El difractograma obtenido para el yeso rojo indica, como ya se esperaba, que la fase cristalina mayoritaria es $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, siendo este difractograma muy similar al encontrado en la literatura para el yeso natural y el fosfoyeso [16]. Por otra parte, la granulometría obtenida para los yesos rojos muestra una distribución que presenta su máximo en torno a los 40 μm . Este valor es ligeramente superior al encontrado en el cemento comercial (alrededor de 30 μm) y el clinker (alrededor de 20 μm). Por tanto, los yesos rojos presentan una granulometría óptima para usarse como aditivo en la fabricación de cementos.

En la tabla 3, se presenta la concentración de algunos elementos traza en las materias primas, co-productos y residuo determinados por ICP-MS. En el caso de la ilmenita, la concentración de torio y uranio (1 ppm de U equivale aproximadamente a 12 Bq/kg de ^{238}U , mientras que 1 ppm de Th equivale a 4 Bq/kg de ^{232}Th) corrobora lo obtenido por espectrometría alfa (ver tabla 2).

En el slag se observa un enriquecimiento del vanadio y del cromo, mientras que la concentración de uranio y torio es baja (similar a un suelo sin perturbar).

	Ilmenita	Slag	Caparrosa	Monohidrato	Yesos	*suelo
V	940 ± 101	3131 ± 60	25 ± 7	1105 ± 170	277 ± 20	97
Cr	344 ± 130	1126 ± 210	10 ± 3	467 ± 55	133 ± 8	92
Zr	251 ± 40	324 ± 60	1.8 ± 0.6	62 ± 6	33 ± 5	193
As	22 ± 5	0.41 ± 0.23	0.25 ± 0.06	1.32 ± 0.17	12.0 ± 1.0	5
Th	97 ± 20	4.2 ± 1.2	3.1 ± 1.1	92 ± 11	30.1 ± 1.9	3
U	6.5 ± 1.5	0.77 ± 0.21	0.11 ± 0.03	5.0 ± 0.4	1.7 ± 0.3	3

*Concentración media de la corteza terrestre [25]. La incertidumbre asociada a cada valor medio viene dada por la desviación estándar de la media.
Tabla 3. Composición (mg/kg) de elementos traza de la materia prima y de los co-productos.

	a/c	Flexión		Compresión		Tiempos	
		2 días	28 días	2 días	28 días	Ti	Tf
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

Tabla 4. Relación agua cemento a/c. Valores de resistencia a presión y flexión (MPa). Inicio (Ti) y final (Tf) del fraguado (min).

	YC	CEM	U.S. 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	-

Tabla 5. Resultados de lixiviación ($\mu\text{g/l}$) obtenidos por el test TCLP para las muestras de Clinker+10 % YR (YC) y CEM. Valores límites dados en la norma U.S. EPA.

	YR	Clinker	YA	YB	YC
I	0.74	0.27	0.28	0.29	0.32

Tabla 6. Medida de los valores de "I" para las diferentes mezclas ensayadas.

Para la caparrosa, las concentraciones de elementos traza son inferiores a la de suelos. El monohidrato alcanza concentraciones elevadas de torio, uranio y sobre todo vanadio.

Por último, los yesos rojos presentan concentraciones moderadas de arsénico y cromo, superiores en un factor 2 a un suelo típico. Hay que destacar la acumulación de torio en este material, con una concentración superior a un suelo típico en un factor 10.

Ensayos realizados para las mezclas formadas con yeso rojo

El primer paso, después de llevar a cabo las tres 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 [17]. Para ello se utilizó el aparato de Vicat. Todos las relaciones a/c obtenidas con las mezclas con yeso rojo, y presentadas en la tabla 4, fueron similares a las obtenidas para un cemento comercial (CEM).

En cuanto a los ensayos mecánicos, se calcularon para los cementos formados con diferentes proporciones de yeso rojo, los valores de resistencia a flexión y compresión tras periodos de 2 y 28 días en probetas de mortero (mezcla de cemento y arena en proporción (1:3)) de 40 x 40 x 160 mm según la norma UNE-EN 196-1 [18]. Como se puede ver en la tabla 4, el comportamiento mecánico 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. De este modo se comprueba que es posible usar el YR en un alto porcentaje como sustituto del yeso natural en la formación de cementos, llevando asociada una reducción de clinker, con el ahorro que ello supone. En este sentido, es necesario recordar que el cemento comercial tomado como referencia en nuestro estudio es de aproximadamente 97 % de clinker y 3% de yeso natural. Además, es importante señalar que en la caracterización mineralógica de YA, YB e YC realizada 28 días después, se obtuvieron resultados similares al cemento comercial utilizado como referencia CEM.

En lo referente a los tiempos de fraguado, los resultados correspondientes a las mezclas realizadas con YR (tabla 4), fueron totalmente comparables a los obtenidos para CEM, quedando dentro de los valores exigidos por la normativa Española dados en el pliego de recepción de cementos RC-08 [19]. Hay que destacar que tanto el inicio (T_i) como el final del fraguado (T_f), se prolongan al ir aumentando la cantidad de yeso rojo adicionado. Este hecho corrobora el papel retardante del mismo.

Por último, para comprobar la movilidad desde el punto de vista químico de los diferentes elementos trazas, 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 (*Toxicity characteristic leaching procedure* o *TCLP*). Este tipo de ensayos es importante en la evaluación del posible impacto medioambiental generado por los metales potencialmente peligrosos contenidos inicialmente en los cementos formados. En la tabla 5 se muestran los resultados obtenidos tras la aplicación del TCLP, comparándolos con los valores máximos permitidos dados por la norma U.S. EPA.

Los datos mostrados en la tabla 5 nos indican que en el test realizado sobre la muestra YC, con mayor proporción de yeso rojo (90 % clinker + 10 % YR), no se observa un incremento en ninguno de los metales analizados, comparándolo con el lixiviado del cemento tomado como referencia CEM. Por otra parte, los valores obtenidos están muy por debajo de los límites dados por USEPA.

La Directiva 2003/53/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 18 de junio del 2003 [20], limita la comercialización, uso y puesta en el mercado de cementos y derivados del mismo que contengan, una vez hidratados, más de 2 mg/kg de cromo hexavalente soluble en agua, determinado como porcentaje en masa de cemento seco. 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 en agua de 1.6 mg/kg. Suponiendo la situación más desfavorable, que todo el cromo lixiviado fuera cromo VI, los valores obtenidos estarían por debajo del límite marcado por la normativa, 2 mg/kg.

Por último se realizó un estudio radiológico de los nuevos materiales obtenidos. Para ello se procedió, en primer lugar, al análisis del contenido radiactivo de las muestras de clinker y yeso rojo, además del cálculo del índice de actividad de concentración de materiales de construcción "I", definido en la ecuación (1) y tal y como aparecen en un documento de la Unión Europea [21]. En este caso, para no superar la dosis de 1 mSv/a, para materiales usados en grandes cantidades (cemento, hormigón, etc...), el valor I debe ser ≤ 1 .

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

Donde C_{226Ra} , C_{228Ra} , C_{40K} son las concentraciones de las actividades del ^{226}Ra , ^{232}Th y ^{40}K respectivamente, expresadas en Bq/Kg.

En la tabla 6 se muestran los valores obtenidos para el índice "I" en las diferentes mezclas ensayadas, así como en el YR y el clinker.

Podemos ver que el índice "I" presenta valores inferiores a los señalados, al no ser sobrepasado el valor de 1 para todas las mezclas estudiadas.

Por ello se considera competitivo, desde un punto de vista radiológico, al yeso rojo en su uso en la industria cementera frente a otros residuos producidos por otras industrias NORM y usados actualmente. Por ejemplo, el fosfoyeso generado en la producción de ácido fosfórico presenta un valor $I = 3 - 3.5$ [22-23] o frente a las cenizas volantes procedentes de las centrales térmicas, que presentan valores del índice "I", entre 0.22 y 5.2 [24].

CONCLUSIONES

La caracterización fisicoquímica y radiológica, tanto de las materias primas utilizadas en la industria del dióxido de titanio como de los sub-productos generados, ha permitido evaluar el grado de fraccionamiento de los diferentes elementos y compuestos entre los distintos co-productos y el residuo estudiado.

Los resultados indican que la principal materia prima en el proceso industrial (ilmenita), contiene concentraciones signifi-

cativas de torio y uranio, mientras que la otra materia prima (slag) presenta concentraciones de torio y uranio por debajo de suelos típicos, siendo muy estable en cuanto a su composición química y mineralógica.

En lo que a los co-productos se refiere, la caparrosa y el monohidrato, presentan diferentes concentraciones de elementos traza. Este hecho está asociado al proceso de formación de los mismos. La caparrosa (obtenida por cristalización) está prácticamente libre de elementos traza mientras que el sulfato ferroso monohidratado, obtenido por concentración y precipitación, presenta niveles de metales importantes. En cuanto al contenido radiactivo en los co-productos hay también diferencias importantes, pues mientras que el monohidrato presenta una proporción elevada de isótopos de Th, y una fracción considerable de los isótopos de U, la caparrosa se encuentra prácticamente libre de elementos radiactivos.

El yeso rojo presenta un contenido radiactivo moderado, presentando una fracción minoritaria del contenido radiactivo inicial de Th y U. Además, presenta cantidades moderadas de elementos traza. Estos hechos, junto con las características de su granulometría, han permitido realizar una serie de ensayos para la utilización de este residuo en la fabricación de cementos.

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos, podemos asegurar que el yeso rojo puede ser agregado al clinker para la fabricación de cementos, actuando en ellos de forma similar al yeso natural, regulando los tiempos de fraguado, aumentando la resistencia mecánica y disminuyendo la retracción por secado. Además, los elementos contaminantes contenidos en el yeso rojo (Fe, Ti y Cr, entre otros) son fijados físicamente en la matriz fraguada, por lo que no presentan un riesgo por lixiviación hacia el medio ambiente.

Se ha probado por tanto que, desde el punto de vista de la protección radiológica, los yesos rojos se pueden utilizar prácticamente sin restricción en su proporción y en su cantidad para la elaboración de materiales de construcción.

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer a la industria Hutsman Tioxide S.L. la ayuda y colaboración prestada para la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. Kacimi, A. Simon-Masseron, A. Ghomari, Z. Derriche. "Reduction of clinkerization temperature by using phosphogypsum", Journal of Hazardous Material B137 129-137. (2006).

- [2] Y. Liu, C. Lin, Y. Wu. "Characterization of red mud derived of from a combined Bayer process and bauxite calcination method", *Journal of Hazardous Materials* 146 255-261. (2007).
- [3] E. Deydier, R. Guilet, S. Sarda, P. Sharrock. "Physical and chemical characterization of crude meat and bone meal combustion residue: waste or raw material?". *Journal of Hazardous Materials* B121 141-148. (2005).
- [4] G. Chen, H. Lee, K.L.Young, P.L.Yue, A. Wong, T. Tao, And K.K.Choi. "Glass recycling in cement production: and innovative approach". *Waste Manage.* 22 747-753. (2002).
- [5] P. E. Tsakiridis, S. Agatzini-Leonardou And P.Oustadakis. "Red mud addition in the raw meal for the production of portland cement clinker". *J. Hazard. Mater.* 116 103-110. (2004).
- [6] P-H. Shih, J-E. Chang, H. Chlu And L-Ch. Chiang. "Reuse of heavy metal-containing sludges in cement production". *Cem. Concr. Res.* 35 2110-2115. (2005).
- [7] I. Alp, H. Deveci, E.Y. Yazici, T. Türk, Y.H. Süngün. "Potential use of pyrite cinders as raw material in cement production: Results of industrial scale trial operations". *J. Hazard. Mater.* 166 144-149. (2009).
- [8] Sahoo, P.K., Galgali, R.K., Singh, S.K., Bhattacharyee, S., Mishra, P.K., Mahanty, B.C.. "Preparation of titania-Rich Slag by plasma smelting of ilmenite". *Scand. J. Metal.* 28, 243- 248. (1999).
- [9] P.C. Pistorius, C. Coetzee. "Physicochemical aspects of titanium slag production and solidification". *Metallurgical and Materials Transactions B* 34B 581-588. (2003).
- [10] J.H. Potgieter, S.S. Potgieter, R.I. Mccrindle. "A comparison of the performance of various synthetic gypsums in plant trials during the manufacturing of OPC clinker". *Cem. Concr. Res.* 34 2245-2250. (2004).
- [11] UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR). Report of the United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, United Nations, New York. (2000).
- [12] Organismo Internacional de Energía Atómica. Aplicación de los Conceptos de exclusión, exención y dispensa. Guía de Seguridad RS-G-1.7. (2007).
- [13] T. Chernet "Applied mineralogical studies on Australian sand ilmenite concentrate with special reference to its behavior in the sulphate process". *Minerals Engineering*, Vol 12. No 5, 485-495. (1999).
- [14] I. Fauziah, S. Zaayah, T. Jamal. "Characterization and land application of red gypsum: a waste product from the titanium dioxide industry". *The Science of the Total Environment* 188 243-251. (1996).
- [15] M.J. Gázquez, J.P Bolívar, R. Garcia-Tenorio, F.Vaca "Physicochemical characterization of raw materials and co-products from the titanium dioxide industry". *J. Hazard. Mater.* 166 pp. 1429-1440. (2009).
- [16] Chea Chandara, Khairun Azizi, Mohd Azizi, Zainal Arifin Ahmad, ETsuo Sakai. "Use of waste gypsum to replace natural gypsum as set retarders in portland cement". *Waste Manage.* 29 1675-1679. (2009).
- [17] UNE-EN 196-3. Métodos de ensayos de cementos en el apartado "Ensayo de Consistencia Normal". Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid. (1987).
- [18] UNE-EN 196-1. Métodos de ensayos de cementos. Parte 1: "Determinación de resistencias mecánicas". Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid. (1987).
- [19] "Instrucción para la recepción de cementos" (RC-08), Real Decreto 956/2008, BOE no148, (19-06-08).
- [20] Directiva 2003/53/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 18 de junio de 2003, respecto a la limitación de la comercialización y el uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos (nonilfenol, etoxilatos de nonilfenol y cemento). L 178, 17/7/2003, página 24.
- [21] EC, Office European Comission Report on Radiological Protection Principles concerning the natural radioactivity of building materials, Radiation Protection 112, for Official Publications of the European Communities, Luxembourg. (1999).
- [22] Aguado J.L., J.P. Bolívar, E.G. San Miguel, R. García-Tenorio. "Ra and U isotopes determination in phosphogypsum leachates by alpha-particle spectrometry". *Radioactivity in the environment. Volume 7* ISSN 1569-4860. DOI 10.1016/S1569-4860(04)07018-4. (2005)
- [23] Mas J.L., J.P. Bolívar, J.P.P érez-Moreno, J.E.Martín, E.G.SanMiguel, R.García-Tenorio. "External radiation assessment in a wet phosphoric acid production plant". *Applied Radiation and Isotopes* 67 pp. 1930-1938. (2009).
- [24] Kovler K, Haquin G, Manasherov V, Ne'eman E, Lavi N. "Limitation of radionuclides concentration in building materials available in Israel". *Building Environmental*; 37, 531-537. (2002).
- [25] R. Gao. "Composition of the Continental Crust", *Treatise of Geochemistry*, vol. 3, Elsevier, the Crust, pp. 1-64. (2003).