

EFFECTOS DE ALGUNAS ADICIONES MINERALES COLOMBIANAS EN LA FABRICACIÓN DEL CLÍNKER PARA CEMENTO PÓRTLAND I

EFFECT OF SOME COLOMBIAN MINERALIZERS ON CLINKER PRODUCTION TO PORTLAND I CEMENT

OLGA ISABEL RESTREPO BAENA

Ingeniera Civil, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, resba@une.net.co

JORGE IVÁN TOBÓN

Ingeniero Geólogo, profesor asociado, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, jtoyon@unal.edu.co

OSCAR JAIME RESTREPO BAENA

Ingeniero de Minas, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, ojrestre@unal.edu.co

Recibido para revisar 27 de Junio de 2006, aceptado 14 de Agosto de 2006, versión final, 28 de Septiembre de 2007

RESUMEN: En esta investigación se usaron minerales de origen colombiano tal y como son producidos en sus respectivas minas. Se experimentó con la fluorita (Santander), el feldespato (Antioquia) y el manganeso (Antioquia) en cantidades del 0,0%, 0,2%, 0,5%, 1,0%, 1,5% y 2,0%. Se aplicaron varias técnicas como difracción de rayos X, fluorescencia de rayos x, microscopía electrónica de barrido y microscopía óptica para caracterizar los materiales utilizados y análisis térmico diferencial para determinar la temperatura de clinkerización y se evaluó mineralógicamente el clínker obtenido.

Se encontró que el mejor resultado se logró con la adición de 0,5% de la fluorita al permitir la mayor formación de alita y la disminución en el contenido de cal libre. El feldespato y el manganeso (braunita) utilizados no tuvieron un comportamiento apropiado.

PALABRAS CLAVE: Cemento Pórtland I, clínker, temperatura de clinkerización, mineralizadores, fluorita, feldespato, manganeso.

ABSTRACT: For this research, It was used Colombian minerals. Authors experimented with fluorite (from Santander Province), feldspar and manganese (both from Antioquia Province) at 0,0%, 0,2%, 0,5%, 1,0%, 1,5% and 2,0%. Several techniques were used such as: XRD, XRF, SEM and optical microscopy to characterize materials used and DTA to determine clinkering temperature; and tested mineralogical characteristics of clinker obtained. The best results were obtained by 0,5% addition of fluorite because it permitted formation of alite as well as reduced lime contents. Feldspar and manganese (braunite) exhibited unacceptable performance.

KEYWORDS: Portland cement, clinker, clinkering temperature, mineralizers, fluorite, feldspar, manganese

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de sinterización o clinkerización es, dentro de la fabricación del cemento, el que consume mayor cantidad de energía y por esta razón, muchos estudios se enfocan a buscar la reducción del calor consumido por tonelada de clínker producida. A este respecto, los investigadores sugieren el empleo de ciertos compuestos minerales que, en pequeñas

cantidades, reducen considerablemente la temperatura de clinkerización y facilitan la formación del silicato tricálcico en el clínker.

De acuerdo con los trabajos realizados por muchos investigadores, cuando se utilizan mineralizadores durante el proceso de clinkerización se encuentra que las adiciones sustituyen parcialmente a la celita y a la felita como fundentes en las reacciones de

clinkerización; aumentando la velocidad de sinterización entre un 8 y un 30%, acelerando la calcinación y por lo tanto, los procesos de reacción. Las adiciones minerales se usan para bajar la temperatura de formación de la fase líquida, reducir su viscosidad y tensión superficial, pueden además, disminuir la cantidad de cal libre y ahorrar energía en el proceso hasta en un 40% durante la clinkerización, lo que implica además, una disminución de los productos de la combustión (NO_x y SO_x). [2], [20], [23] y [26]

Sin embargo, los investigadores también hablan de desventajas que son necesarias estudiar, como por ejemplo, que el uso de adiciones minerales puede retardar el tiempo de fraguado y, de acuerdo con el porcentaje de adición agregada, puede disminuir la resistencia. También, se puede presentar deterioro del revestimiento del horno por la formación de anillos y costras que atacan el refractario. [20] y [24].

En este trabajo se llegó hasta definir el mejor porcentaje de adición de acuerdo con la mineralogía presente en el clínker.

2. PROCEDIMIENTO PROPUESTO

El procedimiento propuesto se muestra en la Figura 1 con el diagrama de flujo, en él se presentan las diferentes actividades realizadas, las herramientas utilizadas para llevarlas a cabo y los productos obtenidos al ejecutar cada una de ellas

3. MATERIALES EMPLEADOS

Para la realización de las pruebas se utilizó una pasta cruda suministrada por el Grupo Argos, Planta Cementos El Cairo.

Los minerales de adición empleados fueron:

- Fluorita. De una mina ubicada en el departamento de Norte de Santander, municipio de Abrego.
- Feldespato. De Montebello, Antioquia.
- Manganeso. De la mina Las Frías, ubicada en la vereda Las Mercedes, municipio de Santa Bárbara (Antioquia).

Se trabajó con la fluorita porque la literatura la ha reportado como uno de los mejores

mineralizadores y en Colombia se cuenta con yacimientos de este mineral; con el feldespato potásico, porque es un mineral muy abundante y, aunque no ha sido referenciado como clinkerizador, se utiliza como fundente en la industria del vidrio y de la cerámica, teniendo en cuenta el efecto adverso que puede acarrear un material rico en álcalis; y con el manganeso porque también ha sido reportado en la literatura como mineralizador, es muy abundante y existe un yacimiento de este mineral cerca de la cementera. Estos materiales se emplearon tal como salen de la mina, es decir, no sufrieron ningún proceso de refinamiento o de beneficio.

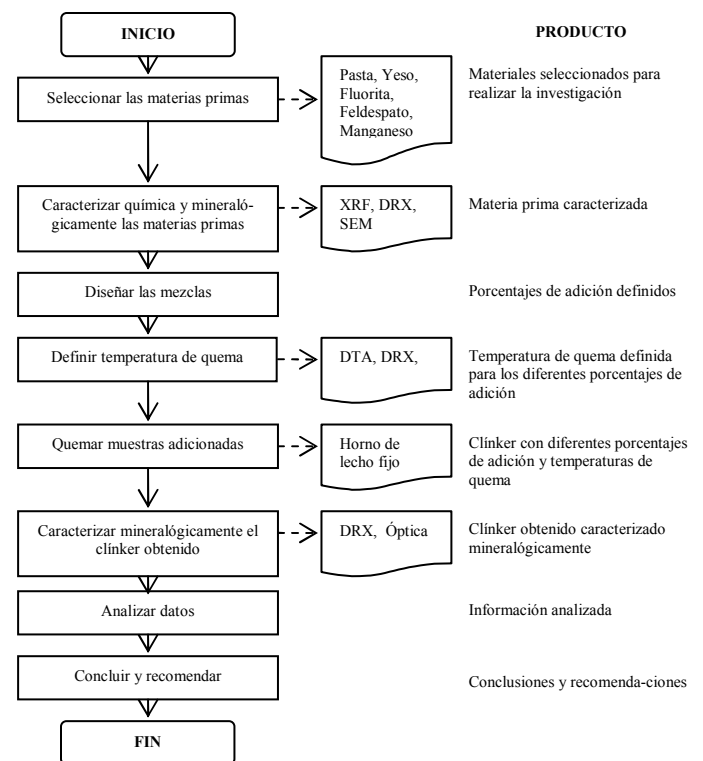


Figura 1. Diagrama de flujo
Figure 1. Flowsheet

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Los equipos utilizados fueron:

- Difractómetro de Rayos X, DRX. Rigaku Miniflex; Fuente de cobre; Longitud de onda: 1.5418; Barrido en 2θ de 8° a 150° ; Paso de $2^\circ/\text{min}$ o $1/2^\circ/\text{min}$.

- Microscopio electrónico de barrido SEM. JEOL JSM-5910LV, de 19X hasta 300.000X; analizador químico cuantitativo y cualitativo.
- Microscopio óptico con luz reflejada, Leitz con objetivo de 20X
- Análisis térmico diferencial, DTA. Balanza de análisis simultáneo STA409, marca Netzsch
- Fluorescencia de rayos X (XRF), ARL 9800 XP ARL.
- Horno a gas propano. Potencia: 79,13 MJ/h (75.000 Btu/h) por quemador; Cuatro quemadores de alta presión; Presión de trabajo: 0,207–0,552 bar (3–8psi).

5. RESULTADOS

5.1 Caracterización de los materiales

5.1.1 Caracterización de la pasta cruda. Para la caracterización química de la pasta suministrada por la cementera se utilizó fluorescencia de rayos X y los resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de la pasta utilizada

Table 1. Composition of paste

componente	%	MS	MA	LFS
CaCO ₃	79,57	2,28	1,49	111,99
CaO	45,20			
MgO	1,26			
SiO ₂	12,07			
Fe ₂ O ₃	2,13			
Al ₂ O ₃	3,17			

El módulo de sílice (MS) igual a 2,28 es medio; el módulo de alúmina (MA) igual a 1,49 está dentro de los límites pero tiende a ser bajo lo que puede indicar que sea una pasta difícil de quemar y la saturación de cal (LSF) igual a 111,99 es un valor alto y puede generar problemas de cal libre.

5.1.2 Caracterización de la fluorita. Su contenido de CaF₂, SiO₂ y pérdidas por ignición se registran en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición de la Fluorita

Table 2. Composition of fluorite

	CaF ₂	SiO ₂	Pérdidas por ignición
Máximo	71,92	16,22	4,35
Mínimo	66,01	9,99	3,62
Promedio	69,52	12,21	4,03

Con el DRX se obtuvo el difractograma presentado en la Figura 2.

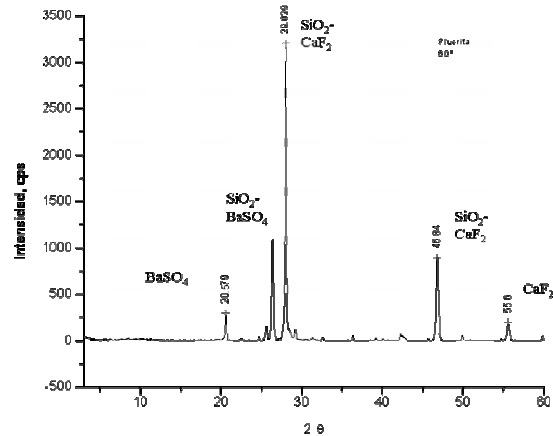


Figura 2. DRX de la Fluorita
Figure 2. XRD of fluorite

Se identificaron la fluorita (CaF₂) la cual tiene picos en 2θ iguales a 28,04; 46,84 y 55,6; la sílice (SiO₂) con picos en 2θ iguales a 20,58; 28,04 y 46,84 y la barita (BaSO₄) con picos en 2θ iguales a 20,58 y 26,00.

Los resultados de SEM/EDS-WDS se presentan en las Figuras 3 y 4. Esta técnica corrobora que es una fluorita contaminada con cuarzo y baritina.

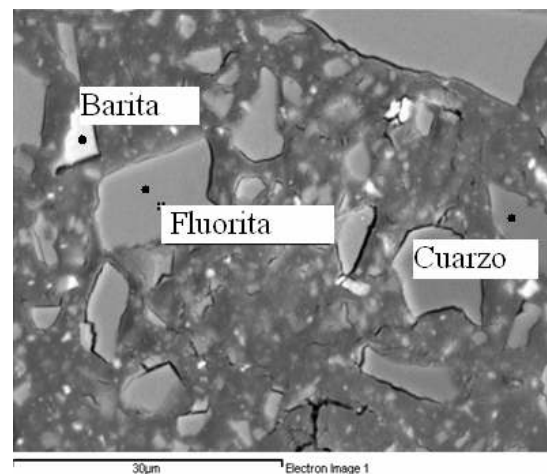


Figura 3. Caracterización de la Fluorita. SEM/EDS.
Figure 3. SEM/EDS of fluorite

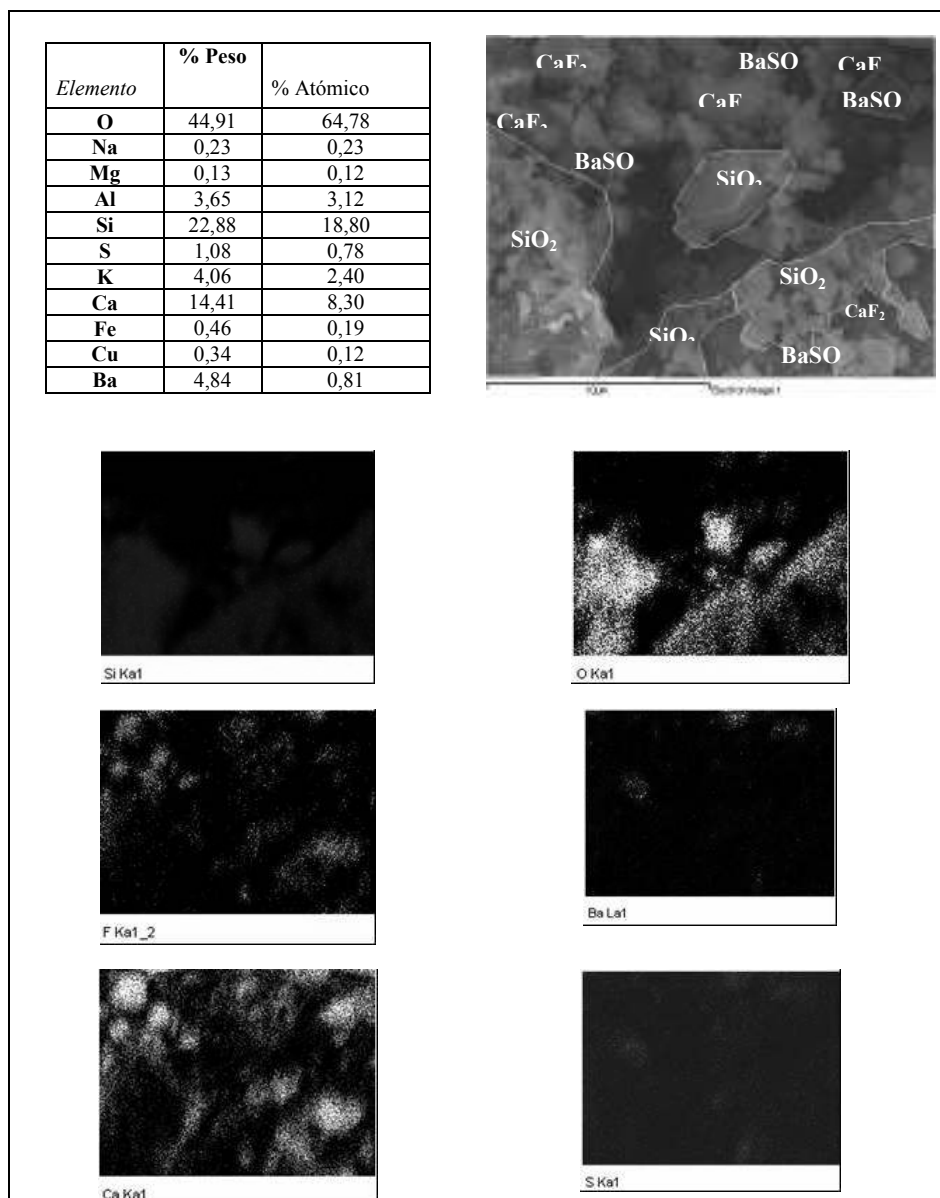


Figura 4. Caracterización de la Fluorita. SEM/WDS.

Figure 4. SEM/WDS of fluorite

5.1.3 Caracterización del feldespato

Su composición química y mineralógica son presentadas en las Tablas 3 y 4 respectivamente de acuerdo con el proveedor.

Los minerales en orden de abundancia son: feldespato, cuarzo, moscovita y óxidos de hierro producto de la alteración de ferromagnesianos.

Tabla 3. Composición química del Feldespato

Table 3. Chemical composition of feldspar

Composición química por óxidos	% por peso
SiO ₂	74,0 ± 2,0
Al ₂ O ₃	15,0 ± 1,5
Fe ₂ O ₃	0,7 ± 0,2
TiO ₂	< 0,2 %
CaO	< 0,5
MgO	< 0,5
Na ₂ O	3,16 ± 0,6
K ₂ O	4,8 ± 1,0
Pérdidas por ignición (110°C-1000°C)	1,03 ± 0,3

Tabla 4. Composición mineralógica de Feldespato
Table 4. Mineralogical composition of feldespar

Mineral	%
Feldespato potásico	19,5
Feldespato sódico	34,0
Feldespato cálcico	1,8
Cuarzo	33,0
Mica potásica	11,7

En el DRX se encontró que los picos más importantes corresponden con el feldespato potásico y feldespato sódico (13,62; 20,62; 26,42; 27,19; 27,52; 29,83; 42,32 y 50,02) y con el cuarzo (20,62; 26,42 42,32 y 50,02). Este resultado se puede observar en la Figura 5.
 En las Figuras 6 y 7 se muestran los resultados de SEM/EDS-WDS.

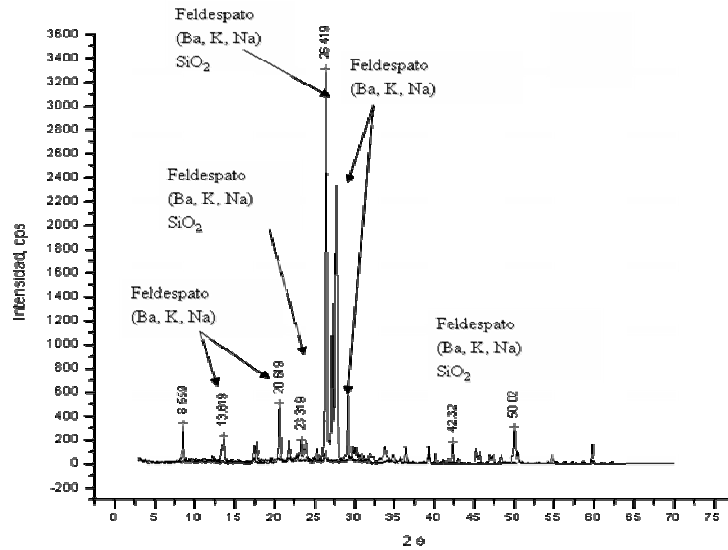


Figura 5. Difracción de rayos X del Feldespato
Figure 5. XRD of feldespar

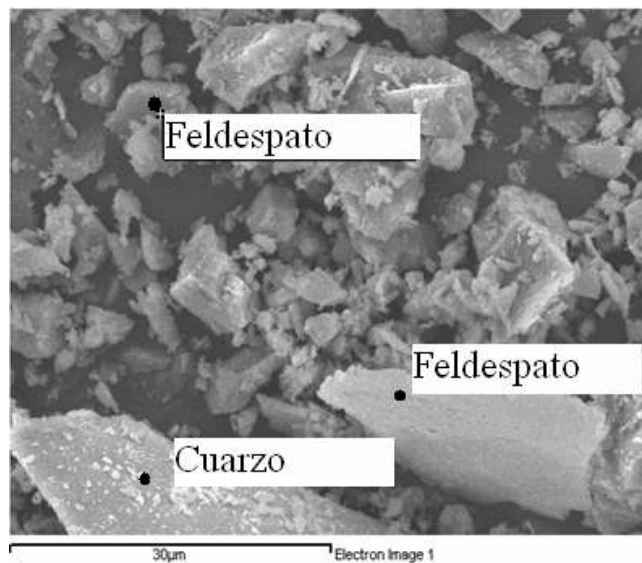


Figura 6. Caracterización del Feldespato. SEM/EDS.
Figure 6. SEM/EDS of feldespar

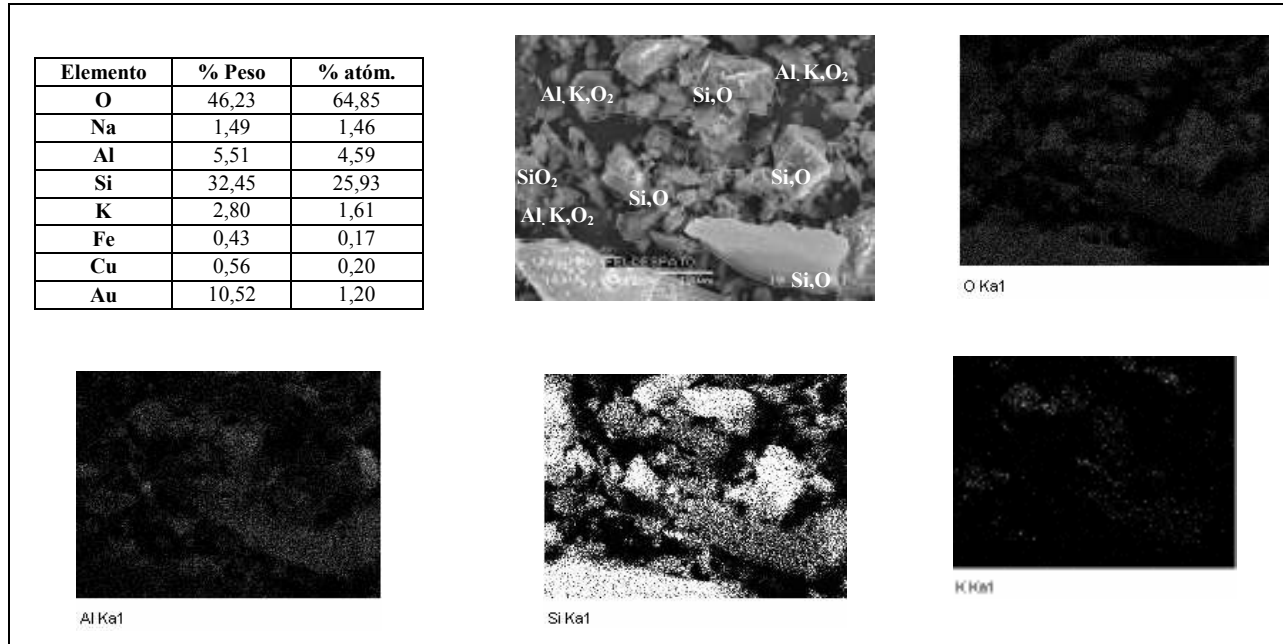


Figura 7. Caracterización del Feldespato. SEM/WDS.
Figure 7. SEM/WDS of feldspar

El SEM/EDS-WDS mostró que el feldespato estaba compuesto por feldespato potásico, feldespato sódico y cuarzo, confirmando el análisis mineralógico entregado por el proveedor y el análisis del DRX realizado.

5.1.4 Caracterización del manganeso.

El resultado del DRX se presenta en la Figura 8.

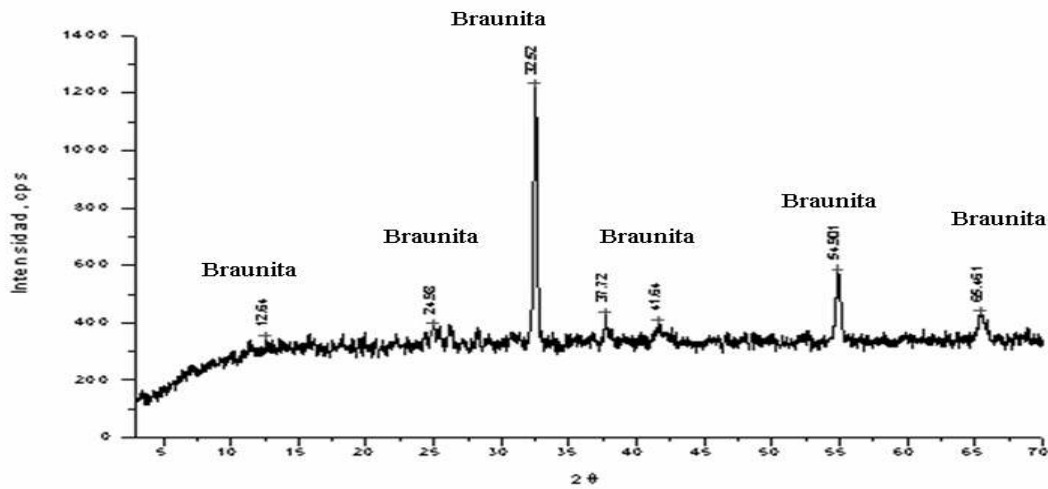


Figura 8. Difracción de rayos X del manganeso.
Figure 8. XRD of manganese

Se encontró que los picos presentados corresponden a un silicato de manganeso o braunita, $\text{Ca,Fe,Ca}_{0,92}[\text{Mn}_{11,72}\text{Fe}_{2,34}]\text{Si}_{1,12}\text{O}_{24}$, con un valor de 2θ iguales a 24,56; 32,52; 37,72; 54,50 y 65,61; la presencia de estos componentes también se corroboró con el SEM/EDS-WDS (Figuras 9 y 10). Se encontró que este mineral estaba conformado por silicatos de manganeso. Al iniciar la investigación, se creía que el producto utilizado era un óxido de manganeso o pirolusita que es el mineral reportado en la literatura como mineralizador y así lo promociona el proveedor.



Figura 9. Caracterización del manganeso. SEM/EDS.

Figure 9. SEM/EDS of manganese

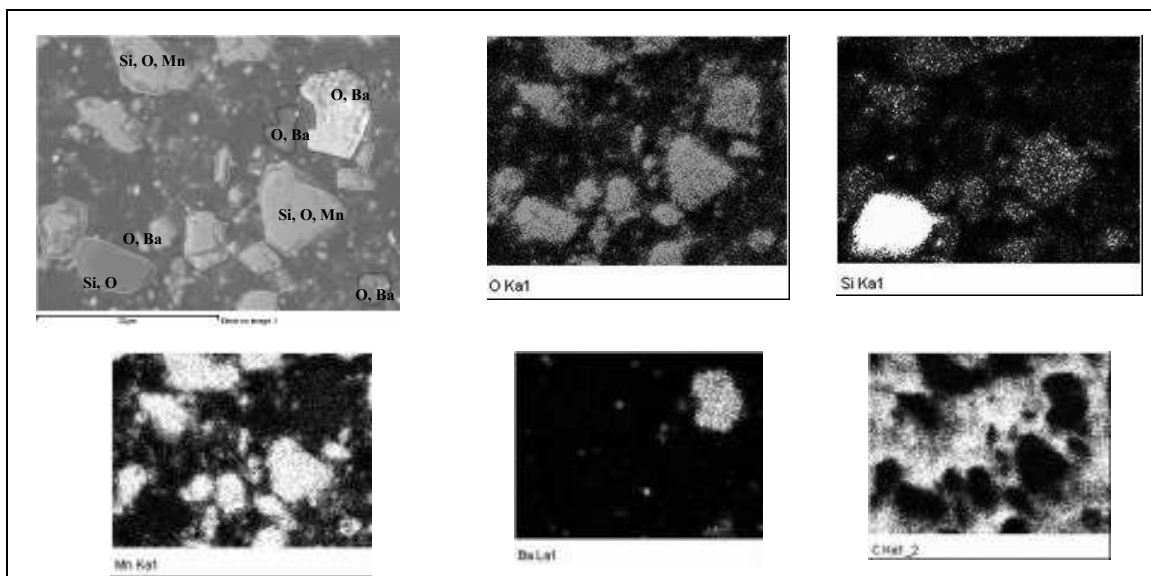


Figura 10. Caracterización del Manganeso. SEM/WDS.

Figure 10. SEM/WDS of manganese

Como se puede observar, los minerales escogidos en esta investigación como adiciones en la producción del clínker no son puros sino que los tres tienen contaminantes. En la fluorita y el manganeso se encontró barita, lo cual es bueno porque puede ayudar al proceso pues es reconocida como fundente. Sin embargo, en los tres también se encontró cuarzo, el cual no es

fundente sino que al contrario eleva la temperatura de fusión.

5.2 Selección de las temperaturas de quema

Esto se hizo mediante DTA, definiendo la temperatura de formación de la belita y de la alita para cada porcentaje de adición. El resumen de los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 11 a 13; se hace una comparación

de la pasta sin adición (parte inferior) con la pasta adicionada (el porcentaje de adición aumenta desde abajo hacia arriba), en éstas se puede observar lo siguiente:

- Entre 700°C y 1100°C se presentan las descarbonataciones.
- Al aumentar la adición de fluorita el pico endotérmico se formó a una menor temperatura. El valor más bajo fue 824,10°C y se presentó para una adición de 2% (Figura 11)
- Al aumentar la adición de feldespato el pico endotérmico se formó a una menor temperatura. El valor más bajo fue 834,00°C y se dio para una adición de 1,5% (Figura 12).
- Al aumentar la adición de manganeso el pico endotérmico se formó a una mayor temperatura. El valor más bajo fue 822,30°C y se observó para una adición de 0,2% (Figura 13).
- Con la adición de fluorita se presentó una mejora en la descarbonatación, es decir, la descomposición del CaCO_3 alcanza menores temperaturas a medida que se añade el mineralizante.

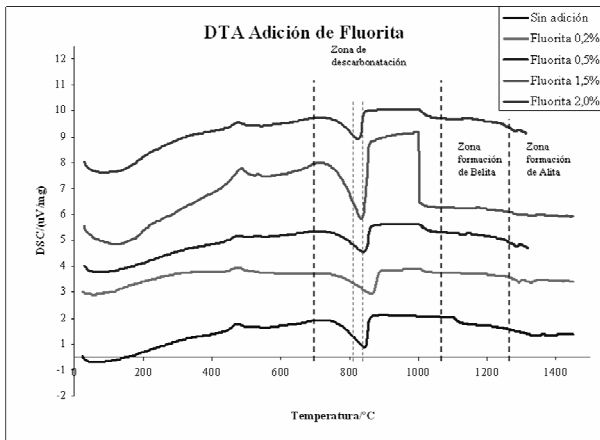


Figura 11. Curva DTA para la Fluorita
Figure 11. DTA of fluorite

En los análisis de DTA se encontró que entre 1100°C y 1450°C se presentan los picos exotérmicos, reacciones de formación de belita, C2S, y la alita, C3S y también, se observaron unos picos endotérmicos debidos a composiciones que alcanzan puntos de fusión. En la Figura 14 se muestra el caso de la adición de 0,5% de Fluorita y en la Tabla 5 los

resultados del DTA obtenidos con las diferentes adiciones.

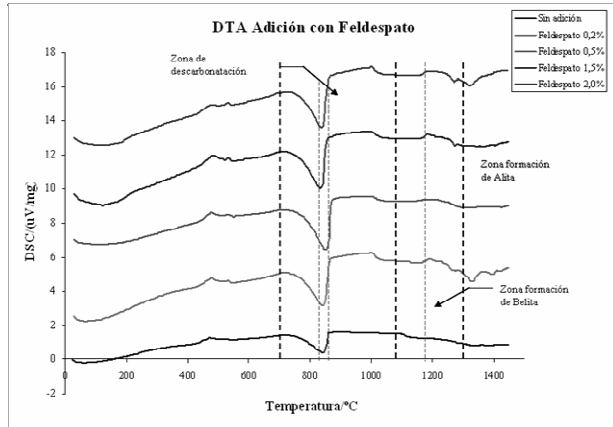


Figura 12. Curva DTA para el Feldespato
Figure 12. DTA of feldspar

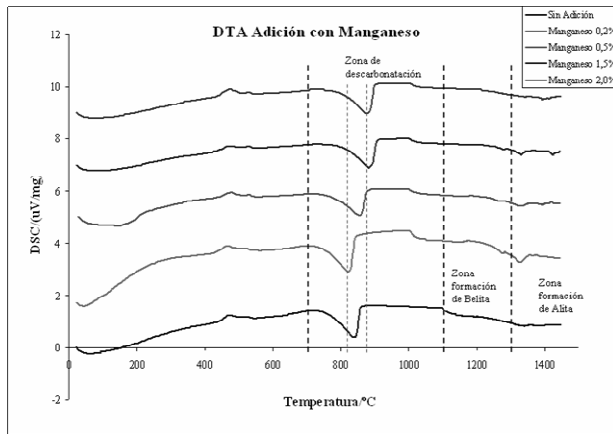


Figura 13. Curva DTA para el Manganeso
Figure 13. DTA of manganese

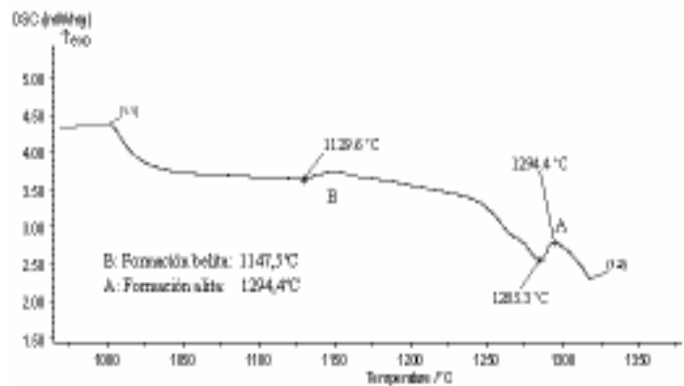


Figura 14. Curva DTA para pasta con adición de 0,5% de fluorita
Figure 14. DTA for paste, 0,5% of fluorite

Tabla 5. Resultados del DTA
Table 5. DTA Results

Pasta	Descarbonatación (°C)	Belita (°C)	Alita (°C)
Pasta sin adición	840,90	*S.I.	1362,00
Fluorita 0,2%	861,60	S.I.	1349,6
Fluorita 0,5%	837,70	1147,50	1294,40
Fluorita 1,5%	880,70	1171,90	1298,40
Fluorita 2,0%	824,10	1142,60	1291,60
Feldespatos 0,2%	841,80	1192,80	1368,10
Feldespatos 0,5%	850,20	1210,60	S.I.(**)
Feldespatos 1,5%	834,00	1183,90	1281,80
Feldespatos 2,0%	837,30	S.I.	1285,50
Manganeso 0,2%	822,30	1174,70	1283,90
Manganeso 0,5%	855,50	1185,20	1281,70
Manganeso 1,5%	884,60	1209,00	1290,00
Manganeso 2,0%	877,60	1201,00	1351,00

*S.I. Sin identificar

** En este caso se asumió un valor de 1299,8°C

Para validar los resultados del DTA, se usó la técnica del DRX. Por esto se tomaron tres muestras, una con adición de fluorita al 0,5%, una con adición de feldespato al 0,2% y otra con adición de manganeso al 0,5%, se escogieron tres temperaturas definidas mediante el DTA, una antes de la formación de la belita, la segunda para un valor que se consideró estuviera entre la formación de la belita y de la alita y la última temperatura para un valor después de formada la alita. Ésto, con el fin de determinar cuáles componentes se habían formado cuando la muestra llegaba a cada una de esas temperaturas y así corroborar si la temperatura que se había elegido finalmente para la fabricación del clínker había sido la adecuada. El resultado obtenido se presenta en las Figuras 14, 15 y 16.

La Figura 14 muestra que a 1120°C y a 1180 °C es muy alto el contenido de cal libre y apenas se está formando la fase vítrea y la belita; para 1340°C, el contenido de cal libre disminuye y aparecen bien formados los picos de alita con buena cristalinidad. De este difractograma se puede decir que el comportamiento de 1320°C y 1340°C en cuanto a la cantidad y cristalinidad de los minerales es muy similar; por lo tanto, la temperatura de 1320°C, seleccionada para la producción del clínker fue una buena determinación. En esta gráfica además, se puede evidenciar cómo al ir aumentando la

temperatura, el contenido de cal libre disminuye al combinarse con la belita para formar más alita y presentar mejor grado de cristalinidad.

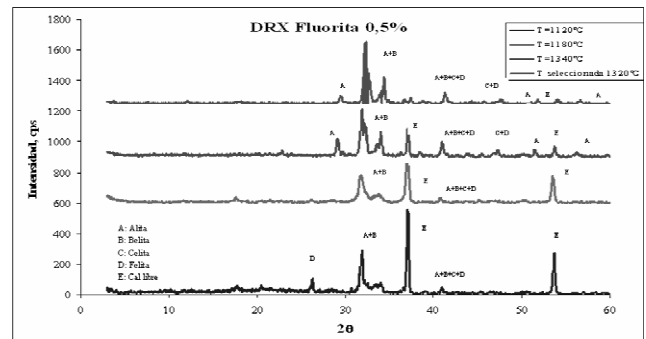


Figura 15. DRX Clínter con adición 0,5% de fluorita a diferentes temperaturas. Tiempo de residencia en el horno: 45min.

Figure 15. XRD of clínker, 0.5% of fluorite on different temperatures. Time in the furnance: 45 min.

En el caso de la Figura 15, para la adición del feldespato, el difractograma de 1388°C es muy similar al de 1400°C; a menores temperaturas como las curvas de 1150°C y 1240°C no hay buena formación de los minerales del clínker y existe un alto contenido de cal libre. En este caso, también fue bien seleccionada la temperatura de 1388°C para la producción del clínker.

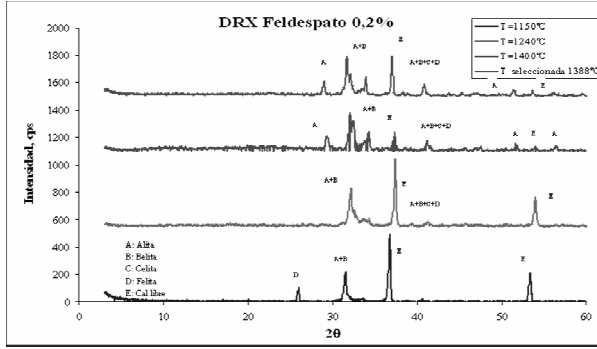


Figura 16. DRX Clínter con adición 0,2% de feldespato a diferentes temperaturas. Tiempo de residencia en el horno: 45min.

Figure 16. XRD of clínter, 0.2% of feldespar on different temperatures. Time in the furnance: 45 min.

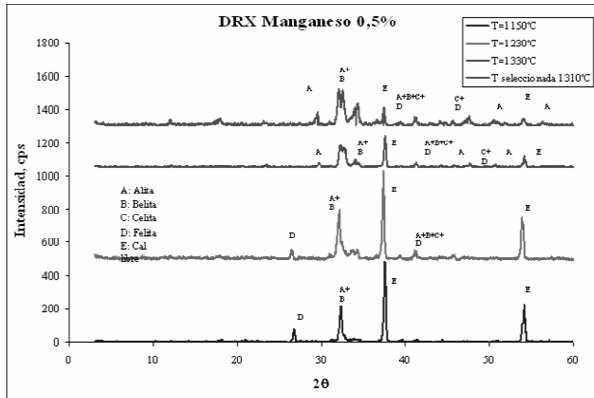


Figura 17. DRX Clínter con adición 0,5% de manganeso a diferentes temperaturas. Tiempo de residencia en el horno: 45min.

Figure 17. XRD of clínter, 0.5% of manganese on different temperatures. Time in the furnance: 45 min.

Para la adición de manganeso (Figura 16), el caso es similar a los anteriores. Podría concluirse que se hizo una buena selección de una temperatura de 1310°C pues este difractograma presenta comportamiento similar al de 1330°C donde se observa la formación de los minerales del clínter. A temperaturas de 1120°C y 1180°C apenas se inicia la formación de los minerales del clínter y el contenido de cal libre es muy alto.

Finalmente, de esta última verificación con los DRX se puede concluir que las temperaturas seleccionadas fueron apropiadas para las

condiciones de trabajo establecidas porque se obtuvieron clínteres con cantidades relativas de fases minerales y grados de cristalinidad de éstas que están de acuerdo con las especificaciones técnicas.

5.3 Caracterización del clínter

Para el análisis del clínter obtenido en este proyecto se utilizaron las técnicas de microscopía óptica y DRX, con las que se determinaron sus fases mineralógicas.

En general, los análisis por DRX de las muestras indican que éstas contienen alita, C_3S , belita, C_2S ; celita, C_3A , felita, C_4AF y además, tienen contenido de cal libre, CaO y en menor proporción, de periclasa; es decir, en ellas se pudo analizar la cantidad y cristalinidad de los minerales del clínter que era una de las características que se pretendía determinar con esta técnica. En la Figura 17 se muestra uno de los DRX realizado con los diferentes mineralizadores utilizados.

Con los resultados del DRX se encontró que en el caso de la fluorita, para una adición de 0,5% se forma una cantidad y cristalinidad del contenido de alita, belita y fase vítrea adecuadas; es menor la cantidad de cal libre. Para adiciones mayores del 1,0% disminuyó la cantidad y cristalinidad de los minerales, esto posiblemente a que las temperaturas en el horno fue baja. Además, a medida que aumentó el porcentaje de adición, disminuyó la cantidad de cal libre

En el caso del feldespato, para una adición de 1,0% la cristalinidad de los minerales de alita, belita y fase vítrea fue buena. Con la adición del feldespato, la cal libre aumentó, tal vez por la presencia de sodio y potasio del feldespato y su afinidad química con la sílice. También se observó que a medida que aumentó el porcentaje de adición, disminuyó la cantidad de cal libre.

En el caso del manganeso, para una adición de 0,5% la cristalinidad para los minerales principales del clínter fue adecuada. A medida que aumentó el porcentaje de adición, aumentó la cantidad de cal libre.

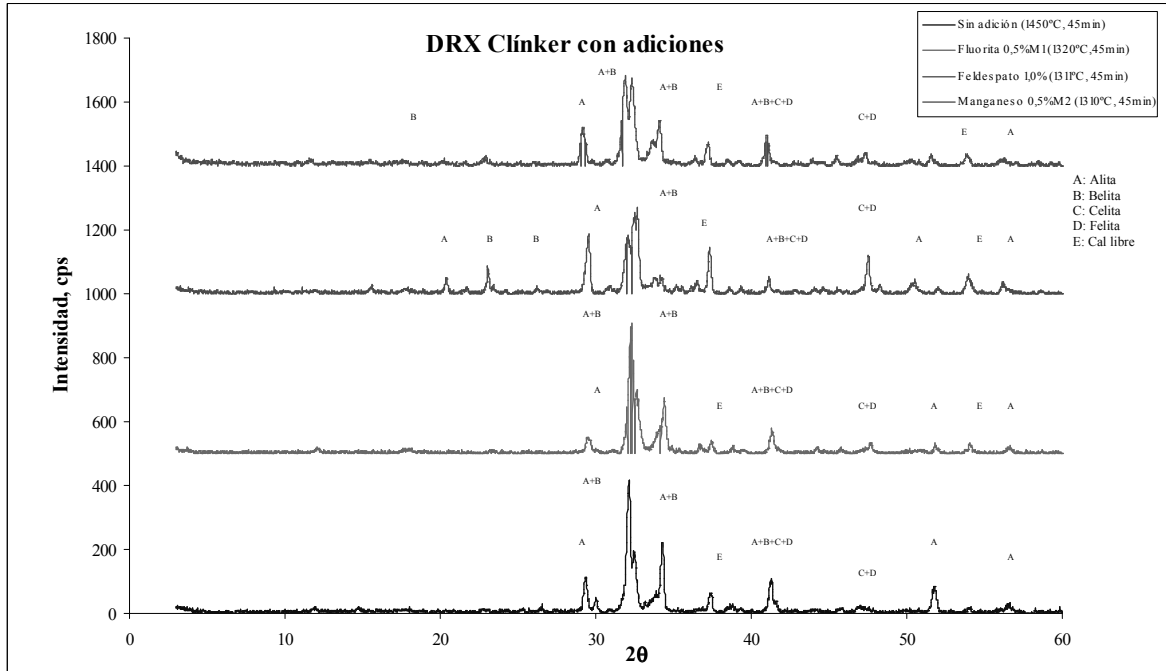


Figura 18. DRX Clínter con adiciones
Figure 18. XRD of clínter plus additions

Con la microscopía óptica Se corroboraron los resultados obtenidos con la técnica del DRX en cuanto a la cantidad de los minerales del clínter formados. Un ejemplo de este análisis se presenta en la Figura 18 en la que se puede observar que cuando la adición es de 0,5%, el

mayor porcentaje de alita y belita se presenta para la adición de fluorita y el contenido de cal libre es más bajo que en las demás muestras.

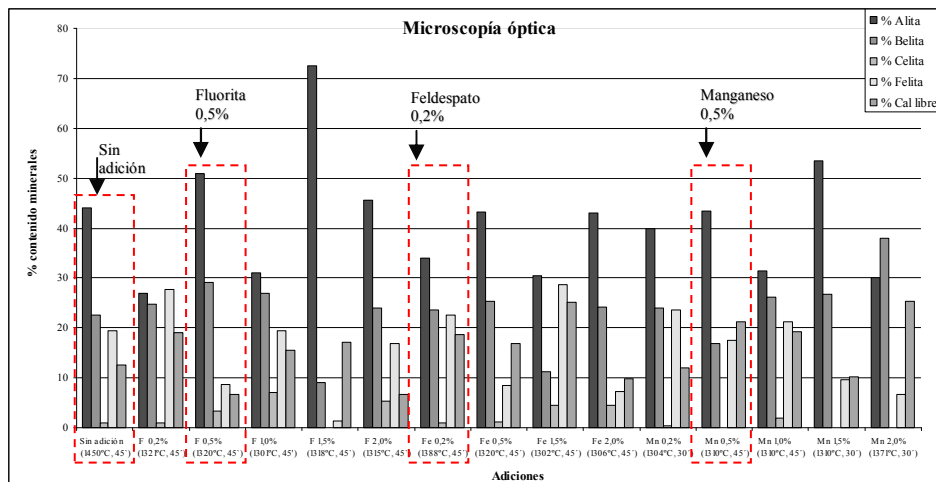


Figura 19. Comparación de la pasta sin adición con todas las adiciones
Figure 19. Comparison between paste without addition and plus addition

6. CONCLUSIONES

- Con la adición de 0,5% de fluorita se obtuvieron los mejores resultados en cuanto a formación de alita, belita y contenido de fase vítrea y de cal libre. Con este porcentaje de adición, la temperatura de cocción en el horno fue 1320°C, es decir 130°C por debajo de lo que requiere una pasta sin adición. El porcentaje de alita fue del 51% y el de belita de 29%.
- En general, para la adición de fluorita, a medida que aumentó el porcentaje de adición, disminuyeron la cantidad de cal libre en las mismas condiciones de tiempo en el horno y la temperatura de cocción.
- Ni el feldespató ni la braunita presentaron un buen comportamiento como mineralizantes pues aunque se logró bajar la temperatura de clinkerización con el uso de éstos, la formación de las fases minerales no fue adecuada.
- Los valores de temperatura encontrados para la quema en el horno mediante la técnica de DTA y el tiempo de residencia en el horno fueron apropiados para las condiciones de este trabajo, lo cual fue verificado con los ensayos de DRX.
- En los análisis de DTA, para las adiciones de fluorita y feldespató se encontró que el pico endotérmico correspondiente al efecto producido por descarbonataciones se formó a una menor temperatura a medida que se añadió el mineralizante. En el caso del manganeso (braunita) el efecto fue contrario.
- Después de los picos exotérmicos, en la zona entre 1000°C y 1450°C se encontraron otros picos endotérmicos, los cuales pueden darse debido a composiciones que alcanzan puntos de fusión indicando que el material adicionado actuó muy bien como fundente y alcanzó su punto de fusión por debajo de los 1450°C.
- En los casos en que el grado de cristalinidad y la cantidad de las fases minerales fueron bajos y la presencia de cal libre fue igual o superior en contenido a las demás fases, se concluyó que esto ocurrió debido a que la temperatura en el horno fue baja, lo que impidió una buena formación de la alita y la combinación de la belita más la cal libre para formar más alita.
- Para estudios de este tipo se deben utilizar las materias primas luego de que se les haya hecho un proceso de beneficio que mejore su

pureza, debido a que los contaminantes que tenga cada material pueden alterar significativamente los resultados. Por ejemplo, cuando el mineral contiene barita, ésta ayuda como fundente pero si el mineral tiene un alto contenido de cuarzo, éste puede elevar la temperatura de fusión.

- Con la ayuda de las técnicas del DRX y del DTA se pudo determinar que en general, las temperaturas seleccionadas para la cocción de las muestras fueron apropiadas, sin embargo, la muestra sin adición mostró mejores resultados en los análisis de DRX en cuanto a formación de alita, belita y contenido de fase vítrea y de cal libre que las muestras adicionadas; por lo tanto, se recomienda para futuras investigaciones trabajar con 30°C por encima de los valores encontrados en el DTA y no 20°C como se hizo en este proyecto, con el fin de lograr difractogramas iguales o mejores a los de la muestra sin adición. Además, para determinar la temperatura de formación de los minerales usar no sólo la técnica del DTA sino apoyarse en la técnica del DRX.
- Para la realización de este tipo de ensayos el tiempo de residencia en el horno de lecho fijo debe ser de 45 minutos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen especialmente a la Cementera Argos Planta El Cairo por su apoyo durante la realización de esta investigación

REFERENCIAS

- [1] BLANCO A., F. Tecnología de cementos. Universidad de Oviedo. España, 1995.
- [2] BLANCO-VARELA, M. T. y VÁZQUEZ, T. Ahorro de energía en la clinkerización empleando CaF₂ y CaSO₄ como mineralizadores. Estudio de la fluorellestadita. En: materiales de construcción. No. 181, enero-marzo, 1981. Instituto Eduardo Torroja. Madrid, 1981.
- [3] BLANCO-VARELA, M. T.; PALOMO, A.; PUERTAS, F. y VÁZQUEZ, T. Influencia de la incorporación conjunta del CaF₂ y del CaSO₄ en el proceso de clinkerización. Obtención de nuevos cementos. En: Materiales de construcción. No. 239, Julio-Septiembre, 1995. Instituto Eduardo Torroja. Madrid, 1995.

- [4] Braunita. [Tomado en diciembre de 2005]. Disponible en Internet: http://greco.fmc.cie.uva.es/ppal_ficha.asp?Codigo=205&Comprobar=1&Nombre=BRAUNITA
- [5] CAMPBELL, Donald H. Microscopical examination and interpretation of portland cement and clinker. PORTLAND CEMENT ASSOCIATION. 2.ed.1999.
- [6] Cartas de mineralogía. Disponible en Internet. [Tomado en enero de 2006]. : <http://database.iem.ac.ru/mincryst/search.php3>
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
- [7] CHRISTENSEN, N. H. and JOHANSEN, V. Role of liquid phase and mineralizers. En: F.L. Smidth. --USA, 1979. -- 8p.
- [8] CLAVIJO, J. y BALLESTEROS, C. Recursos minerales de Colombia. Publicación especial Ingeominas No. 1. Bogotá, 1987. p 839 – 851.
- [9] Compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-Xe quantificação por refinamento de Rietveld. [Tomado en diciembre 2005]. Disponible en Internet: www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44133/tde-09102003-112552/
- [10] Figuras disponibles en internet [Tomado en octubre 2003]: <http://cee.ce.uiuc.edu/lange/micro/clinker.html>;
http://www.pdv.com/lexico/museo/minerales/fel_despatos.htm
<http://www.uned.es/cristamine/fichas/fluorita/mas/fluorita55.htm>
<http://es.geocities.com/cspminerals/listado/Fluorita.jpgwww.mindat.org/min-757.html>
- [11] FUNDAL, E. Microscopy of cement law mix and clinker. Reporte interno de la F.L. Smidth, No. 25. Copenhagen, Denmark, 1979.
- [12] GHOSH, S.P. and MOHAN, K. Use of waste low grade fluorspar as a mineralizer for the manufacture of clinker/cement. En: Proceedings of the 10th international congress on the chemistry of cement. Gothenburg, Sweden, June 1997.
- [13] HURLBUT, C. S. and KLEIN, C. Manual de mineralogía de Dana. Ed. Reverté. S. A. Tercera edición. Barcelona, 1984.
- [14] LÓPEZ A., F. A. Caracterización petrográfica del clínquer para el control de calidad para Cementos El Cairo S.A. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2004.
- [15] Manual de preinstalación equipo de Fluorescencia de Rayos X. ARL 9800.
- [16] MULLICK, A. K.; AHLUWALIA, S. C. and BHARGAWA, R. Use of fluorspar and barite for improved burnability and clinkerization of cement raw mixes. En: Proceedings of the 10th international congress on the chemistry of cement. Gothenburg, Sweden, June 1997.
- [17] MUSEO VIRTUAL DE LOS MINERALES. [Tomado en abril 2004]. Disponible en Internet: <http://ainsuca.javeriana.edu.co/geofisico/museo/contenido/listado.htm>
- [18] OOSTRA, J. E. Aprovechamiento del microscopio en la industria del cemento. En: Boletín ICPC, No. 61, Abril – Junio, Colombia, 1993. p. 16-19.
- [19] PALOMO-SÁNCHEZ, A y BLANCO-VARELA, M. T. Influencia del CaF₂ sobre la capacidad de reacción de crudos de cemento. En: materiales de construcción. No. 188, octubre-diciembre, 1982. Instituto Eduardo Torroja. Madrid, 1982.
- [20] PALOMO-SÁNCHEZ, A y BLANCO-VARELA, M. T. Ahorro de energía en la clinkerización del cemento Portland utilizando CaF₂ en pequeña proporción. En Monografías del Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento. No. 375. Madrid, 1984.
- [21] PUERTAS, F.; BLANCO-VARELA, M.T.; VÁZQUEZ, T. ; PAJARES, I. y MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. Influencia del contenido de aluminatos en la aptitud a la cocción, la hidratación y el comportamiento mecánico de cementos blancos mineralizados con CaF₂ y CaSO₄. En: Cemento Hormigón. No. 825. España, 2001.
- [22] SARKAR, A. K.; ROY, D. M. and SMART, R. M. Mineralizers and fluxes in the clinkering process. I. Phase equilibria in the CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂ system with calcium fluosilicate. En: International Congress on the chemistry of cement. (7 : 1980 : Paris). Vol 2.
- [23] SORIA-SANTAMARÍA, F. Composición quimicomíneralógica de las materias primas y ahorro de energía. En: Combustión & Clinkerización. Lima, 1995. -- VOL.1, NO.2 (JL/SP, 1995); P.14-23.
- [24] SYAL, S. K. and KATARIA, S. S. Optimization of burning characteristics of raw

meal for fuel economy by special mineralizer. En: World cement technology. London, 1981. Vol.12, No.6 (jul. - agost., 1981); p.279-285.

[25] THOMSEN, K. y ROSHOLM, P. Reducción del NOx. Artículo presentado en el II Coloquio de directores y técnicos de fábricas de cemento, Barcelona - España, Noviembre, 1993.

[26] TORRES, A. R.; FLORES V., L. M. y DOMÍNGUEZ E., O. Efecto de la fluorita (CaF₂) en la fabricación del clinker para cemento Pórtland. [online] México (s.f.) [Tomado en octubre 2003]. Disponible en Internet:

<http://www.ai.org.mx/efecto%20de%20la%20fluorita%20en%20la%20fabricacion%20%20del%20clinker%20para%20cemento%20portland.pdf>.

[27] TOBÓN, J. I. Una mirada a algunas industrias. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2000.

[28] TOBÓN, J. I. Puzolanas en los alrededores de Irra. En: Revista Dyna No. 129, Marzo de 2000. p. 77 – 83.

[29] UNIDAD DE PLANEACIÓN MINERO ENERGÉTICA – UPME. Subdirección de Planeación Minera. Mercado de los insumos minerales para la producción de fertilizantes. Bogotá, noviembre 2003. [Tomado en diciembre de 2005]. Disponible en Internet: www.upme.gov.co/mineria/EstudiosYAnálisisSectoriales/Minerales%20Fertilizantes%20Colombia.pdf

[30] VISWANATHAN, V.N. and GHOSH, S.N. Mineralizers and fluxes in clinkerization. En: Advances in cement technology. Oxford: Pergamon, 1983.