

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

Minerals addition in the clinker cement factory to Portland cement I

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.

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.

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. [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].

2. MATERIALES EMPLEADOS

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.

**OLGA ISABEL RESTREPO
BAENA**

MSc. Universidad Nacional de Colombia resba@une.net.co

JORGE IVÁN TOBÓN

MSc. Universidad Nacional de Colombia, jitobon@unal.edu.co

**OSCAR JAIME RESTREPO
BAENA**

PhD. Universidad Nacional de Colombia ojrestre@unal.edu.co

3. RESULTADOS

3.1 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 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 1).

Con la adición de fluorita se presentó una mejora en la descarbonatación, es decir, la descomposición del CaCO3 alcanza menores temperaturas a medida que se añade el mineralizante.

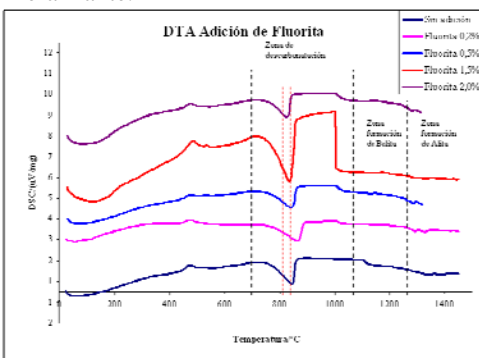


Figura 1. Curva DTA para la Fluorita

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 2 se muestra el caso de la adición de 0,5% de Fluorita

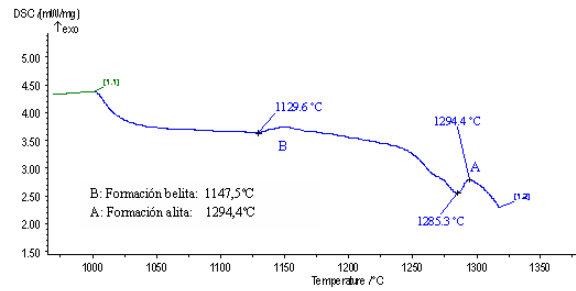


Figura 2. Curva DTA para pasta con adición de 0,5% de fluorita

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. Esto, 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.

La Figura 3 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.

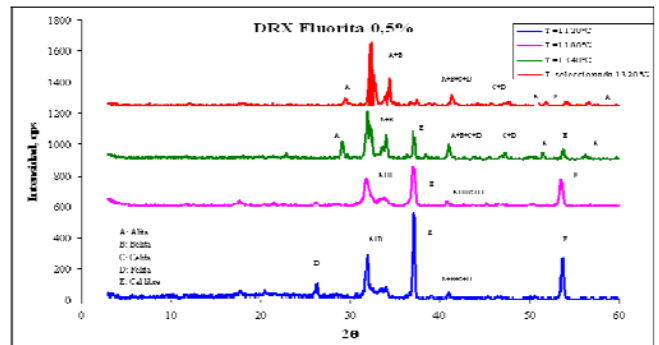


Figura 3. DRX Clínker con adición 0,5% de fluorita a diferentes temperaturas. Tiempo de residencia en el horno: 45min

3.2 Caracterización del clínker

Para el análisis del clínker 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, C3S, belita, C2S; celita, C3A, felita, C4AF y además, tienen contenido de cal libre, CaO y en menor proporción, de periclusa; es decir, en ellas se pudo analizar la cantidad y cristalinidad de los minerales del clínker que era una de las características que se pretendía determinar con esta técnica. En la Figura 4 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 clínker fue adecuada. A medida que aumentó el porcentaje de adición, aumentó la cantidad de cal libre.

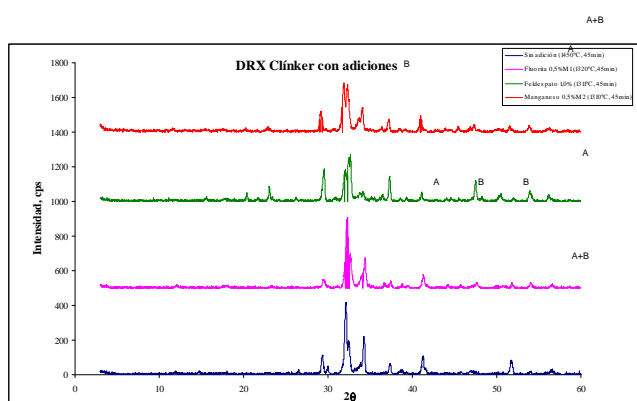


Figura 4. DRX Clínter con adiciones

Con la microscopía óptica Se corroboraron los resultados obtenidos con la técnica del DRX en cuanto a la cantidad de los minerales del clínker formados. Un ejemplo de este análisis se presenta en la Figura 5 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.

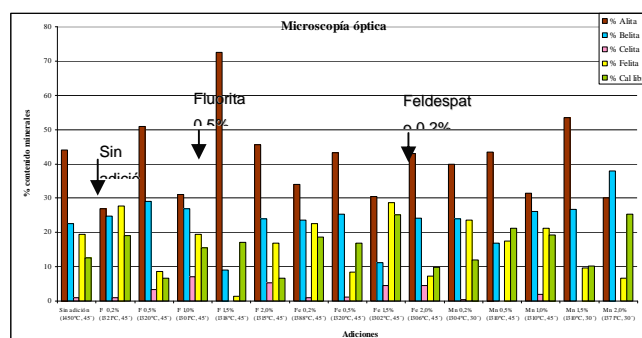


Figura 5. Comparación de la pasta sin adición con todas las adiciones

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 feldespato 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 feldespato 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.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [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] CAMPBELL, Donald H. Microscopical examination and interpretation of portland cement and clinker. PORTLAND CEMENT ASSOCIATION. 2.ed.1999.
- [5] CHRISTENSEN, N. H. and JOHANSEN, V. Role of liquid phase and mineralizers. En: F.L. Smidth. -- USA, 1979. -- 8p.
- [6] CLAVIJO, J. y BALLESTEROS, C. Recursos minerales de Colombia. Publicación especial Ingeominas No. 1. Bogotá, 1987. p 839 – 851.
- [7] 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/
- [8] FUNDAL, E. Microscopy of cement law mix and clínker. Reporte interno de la F.L. Smidth, No. 25. Copenhagen, Denmark., 1979.
- [9] GHOSH, S.P. and MOHAN, K. Use of waste low grade fluorspar as a mineralizer for the manufacture of clínker/cement. En: Proceedings of the 10th international congress on the chemistry of cement. Gothenburg, Sweden, June 1997.
- [10] LÓPEZ A., F. A. Caracterización petrográfica del clínker para el control de calidad para Cementos El Cairo S.A. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2004.
- [11] MULLICK, A. K.; AHLUWALIA, S. C. and BHARGAWA, R. Use of fluorspar and barite for improved burnability and clínkerization of cement raw mixes. En: Proceedings of the 10th international congress on the chemistry of cement. Gothenburg, Sweden, June 1997.
- [12] OOSTRA, J. E. Aprovechamiento del microscopio en la industria del cemento. En: Boletín ICPC, No. 61, Abril – Junio, Colombia, 1993. p. 16-19.
- [13] 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.
- [14] PALOMO-SÁNCHEZ, A y BLANCO-VARELA, M. T. Ahorro de energía en la clínkerización del cemento Pórtland utilizando CaF₂ en pequeña proporción. En Monografías del Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento. No. 375. Madrid, 1984.
- [15] 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.
- [16] SARKAR, A. K.; ROY, D. M. and SMART, R. M. Mineralizers and fluxes in the clínkering 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.
- [17] SORIA-SANTAMARÍA, F. Composición químicomineralógica de las materias primas y ahorro de energía. En: Combustión & Clinkerización. Lima, 1995. -- VOL.1, NO.2 (JL/SP, 1995); P.14-23.

- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] TORRES, A. R.; FLORES V., L. M. y DOMÍNGUEZ E., O. Efecto de la fluorita (CaF₂) en la fabricación del clínker 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%20del%20clinker%20para%20cemento%20portland.pdf>.
- [21] TOBÓN, J. I. Una mirada a algunas industrias. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2000.
- [22] TOBÓN, J. I. Puzolanas en los alrededores de Irra. En: Revista Dyna No. 129, Marzo de 2000. p. 77 – 83.
- [23] VISWANATHAN, V.N. and GHOSH, S.N. Mineralizers and fluxes in clinkerization. En: Advances in cement technology. Oxford: Pergamon, 1983.