

9. QUIMICA DEL CEMENTO Y FORMACION DEL CLINQUER

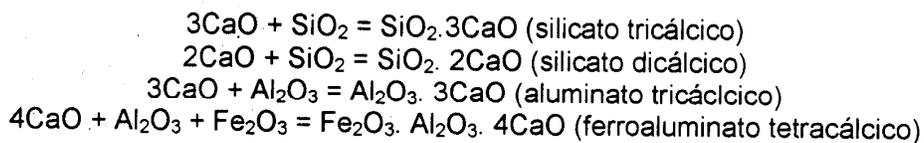
El cemento es el resultado de una serie de reacciones químicas efectuadas a alta temperatura, que deben ser controladas cuidadosamente. El "como" se quiera realizar esta transformación química determina el comportamiento que va a tener el horno y, en particular, el de la zona de sinterización o clinquerización. De ahí que resulte que el operador del horno comprenda claramente este proceso.

Como hemos dicho las materias primas básicas son caliza y arcilla. La caliza es en su mayoría carbonato de calcio (CaCO_3) que al calentarse a más de 900°C se descarbonata produciendo gas carbónico (CO_2) y cal u óxido de calcio (CaO). La arcilla proporciona óxido de silicio o sílice (SiO_2), óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3) y óxidos de fierro (Fe_2O_3).

Para facilitar la comprensión de las reacciones cementeras es usual representar los compuestos involucrados por una letra clave o símbolo, como se ve en la tabla siguiente:

Nombre	Fórmula química	Símbolo
Cal, óxido de calcio	CaO	C
Sílice, óxido de silicio	SiO_2	S
Alúmina, óxido de aluminio	Al_2O_3	A
Oxido de fierro, férrico	Fe_2O_3	F
Magnesita, óxido de magnesio	MgO	M
Oxido de potasio, (álcali)	K_2O	K
Oxido de sodio, (álcali)	Na_2O	N

Con los cuatro compuestos básicos, cal (C), alúmina (A), sílice (S), y óxidos de fierro (F); se desarrollan una serie de reacciones químicas a temperaturas altas y controladas para obtener los siguientes productos:



El $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$ (silicato tricálcico) es el más importante ya que determina la alta resistencia mecánica del cemento y su inercia química una vez fraguado, pero su formación es la más difícil que la de los demás compuestos porque requiere mas calor y una temperatura superior a los 1400°C . Las normas internacionales exigen que un cemento Pórtland tenga un mínimo de 50% de este compuesto.

El $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ (silicato dicálcico) también produce buena resistencia mecánica, aunque no tan alta como la del $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$ (silicato tricálcico), y su formación es más sencilla. Dependiendo de las materias primas usadas, puede

empezar a formarse en cantidades significativas a 1200°C y estará totalmente formado a 1400°C. Las normas piden que la suma de silicatos de un cemento ($\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO} + \text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$) sea mayor del 70%.

El $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$ (aluminato tricálcico) es un compuesto que se logra a la relativamente baja temperatura de 1338°C, que se encuentra ya fundido a 1400°C y se comporta como un líquido muy viscoso pero poco adhesivo. En el cemento final produce fraguados muy rápidos, resistencia mecánica rápida, mucho calor de hidratación y se puede atacar fácilmente por salitres.

Aunque nos ayuda mucho a controlar el horno por la formación del líquido, en ocasiones es necesario limitar su cantidad para no afectar las propiedades finales del cemento.

El $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO}$ (ferroaluminato tetracálcico) también se logra a temperaturas muy bajas, y estará totalmente fundido a 1338°C, formando un líquido muy fluido y muy adherente. Este compuesto permite que a 1338°C la materia prima (principalmente cal) que no ha reaccionado, se disuelva y pueda hacerlo con mayor facilidad. Cuando los demás compuestos ya se han formado y entran a la zona de enfriamiento del horno en forma de pequeños cristales o polvo, el $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO}$ se adhiere a ellos y, por el giro del horno, los une y forma nódulos o pellets.

En el proceso general de la fabricación del cemento, las reacciones se van llevando a cabo diferentes temperaturas a todo lo largo del horno, en la siguiente forma:

110°C.- Toda la humedad de los diferentes materiales alimentados se evapora y abandona el equipo. Esto se conoce como secado.

450°C.- los materiales que tengan agua químicamente unida, como algunas arcillas, el yeso y la llamada caolinita, la pierden y están listos para reaccionar. Esto se llama deshidratación.

600°C.- Los materiales que perdieron agua en el paso anterior empiezan a reaccionar y encontramos formación de $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ en pequeña cantidad y compuestos intermedios como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ (aluminato cálcico) y $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ (ferrocalcita).

900°C.- La caliza pierde el gas carbónico y se convierte en cal viva, lista para reaccionar con el medio ambiente. Esta cal debe ser llevada rápidamente a la zona de sinterización para que reaccione como deseamos, ya que de otra manera reaccionara con los gases de combustión y formara anillos o costras, que pueden provocar tapones. De todos modos tenemos la formación adicional de $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$.

1200°C.- Las arcillas se empiezan a descomponer liberando sílice, alúmina y óxidos de hierro. Esta sílice inicia la reacción con la cal formando más $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$.

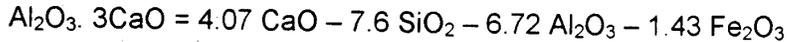
1300°C.- Los óxidos de hierro empiezan a reaccionar con la alúmina y la cal para formar $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO}$ líquido. En este líquido se disuelven todos los demás materiales incrementándose la reacción entre ellos. Como se trata de un líquido muy adhesivo, empieza a penetrar en los poros del ladrillo refractario, aislándolo y enfriándolo, con lo cual queda pegado a su superficie y se inicia la formación de la costra.

1338°C.- Los materiales disueltos en el $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO}$ reaccionan, formándose todo el $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ e iniciándose el $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$.

1400°C.- Se ha formado totalmente el $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$, un líquido muy viscoso, que le da consistencia a la costra y posteriormente a los nódulos. El $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ formado empieza a reaccionar con la cal que se encuentra en exceso para formar $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$.

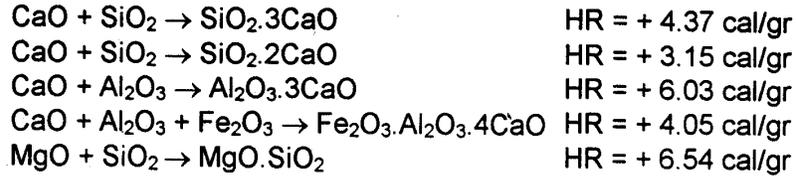
1450°C.- Deben estar totalmente formados todos los compuestos.

El investigador R. H. Bogue estableció ecuaciones para calcular anticipadamente cuando cada uno de los compuestos se pudiera formar, conociendo el análisis de la materia prima o el del clínquer. Para establecer estas ecuaciones, supuso que las condiciones de reacción sean las de operación óptima del horno, estando limitadas por las condiciones reales de operación. Este sistema es totalmente empírico por lo que se conoce como "Potencial de Bogue". Según esto los productos que pueden formarse son:



Como dijimos esto es un potencial, no una realidad. Sin embargo si un análisis de clínquer nos dice que tiene muy poca cal libre debemos considerar que si fue bien calcinado y por lo tanto es muy probable que si tenga los compuestos calculados. Si la cal libre excede de 1.5% entonces existiría duda sobre la buena calcinación y, por lo tanto, el potencial de Bogue no será cierto.

La formación de estos compuestos también requiere de una cierta cantidad de calor de reacción (HR), o entalpía, como se muestra a continuación, Partiendo desde la materia prima para poder formar cada producto se requieren:



Además de estos compuestos principales, que definen la calidad de un cemento, pueden presentarse otros formados por las impurezas de las materias primas y del combustible.

Entre ellas se destacan el óxido de magnesio o magnesita (M) y los álcalis, óxidos de potasio y sodio (K y N). Cuando quemamos combustóleos es frecuente encontrar azufre que se oxida en la combustión y se convierte en anhídrido sulfúrico (SO_3).

Los álcalis vienen principalmente ligados con las arcillas y se desprenden en vapores a 1450°C , exactamente en la parte más caliente de la flama. Si existe SO_3 en ella reaccionarían para formar sulfatos. El sulfato de sodio es sólido por lo que vuelve a caer y sale del horno con el clínquer, pero el de potasio es gaseoso y regresa a la entrada del horno o hasta el precalentador, si lo hubiera, condensándose a 800°C .

Si de esta reacción quedan álcalis sin reaccionar por falta de azufre, regresarán también a la parte trasera del horno y atacarán al refractario a temperaturas entre 800 y 900°C . Si la cantidad de álcali es muy grande, parte de los vapores atravesarán la costra, penetrarán al refractario debajo de ella y lo destruirán en su parte media.

Si lo que sobra es SO_3 , éste ira hacia la zona de calcinación y atacará a la cal viva que se está formando para obtener sulfato de calcio o yeso que se pega al refractario a 900°C como tapones o anillos.

La zona de reacción del horno, llamada de sinterización o clínquerización, esta formada por un ladrillo refractario que funciona como un clínquer también, pero de calidad superior. De hecho está formado de productos similares, excepto que la cal ha sido sustituida por magnesita (M) que tiene un punto de fusión mucho mayor. Cuando los crudos empiezan a fundirse, el líquido producido se adhiere al refractario y forma una costra que protege al ladrillo y se convierte en nuestro revestimiento de trabajo. Uno de los principales retos para el operador del horno es poder mantener el equilibrio térmico y químico para no perder la costra y proteger al ladrillo.

Para lograr un buen formado de esta costra, se necesita cumplir con algunos requisitos, entre los cuales se distinguen los siguientes:

FACTOR DE SATURACION DE CAL (FSC)

$$\text{Si MgO} \leq 2\% \rightarrow \text{FSC} = 100 (\text{CaO} + 0.75 \text{MgO}) / (2.85 \text{SiO}_2 + 1.18 \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65 \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$\text{Si MgO} > 2\% \rightarrow \text{FSC} = 100 (\text{CaO} + 1.5 \text{MgO}) / (2.85 \text{SiO}_2 + 1.18 \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65 \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

Esta fórmula está basada en que el MgO se combinará con los materiales del clínquer, sustituyendo parcialmente a la cal. No se considera el efecto del SO₃ ya que se supone que reaccionará preferentemente con los álcalis durante la calcinación.

Con este factor aseguramos que tenemos reactivos suficientes para lograr formar los compuestos que queremos. La cal es el común de todos ellos por lo tanto es el numerador pero la limitamos a que no exceda de 100 para evitar la formación de cal libre. Por lo tanto nuestro límite superior es 100%.

El valor ideal del FSC debe estar entre 92 y 98%.

Cuando el valor es cercano a 98, se tiene un clínquer difícil de calcinar y con tendencia a contenidos altos de cal libre. Se fomenta la formación de los compuestos con mas cal: SiO₂.3CaO y Al₂O₃.3CaO y se requiere mas calor. Si el valor es cercano a 92 el clínquer se calcinará con facilidad, pero tendremos un exceso de fase líquida en la zona de clinquerización con una fuerte tendencia a la formación de anillos y lavado de la costra. El exceso de líquido saturará al ladrillo básico infiltrándolo y atacándolo en su interior. Se fomenta la formación de productos con menos cal: SiO₂.2CaO y Al₂O₃.Fe₂O₃.4CaO y requiere menos calor.

MODULO DE SILICATOS (MS)

$$\text{MS} = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

Este factor nos sirve para definir cuanto queremos tener de silicatos y cuanto de aluminatos en nuestro producto final. Obviamente estamos hablando de una relación del orden de 70% de silicatos y 30% de aluminatos. El valor ideal es de 2 a 3.

Si el valor tiende a 3, habrá poca fase líquida con una tendencia a la formación de polvo y costra inestable. Aparecerán anillos en forma de espurita en la zona de transición y la costra que pueda formar resiste poco a los choques térmicos. Por otra parte se fomenta la formación de SiO₂.3CaO y SiO₂.2CaO.

Si el valor tiende a 2, se tendrá un exceso de líquido en la costra, que infiltrará los ladrillos básicos. La costra formada tendrá un bajo punto de ablandamiento. Se fomenta la formación de Al₂O₃.3CaO y Al₂O₃.Fe₂O₃.4CaO.

MODULO DE ALUMINA (MA)

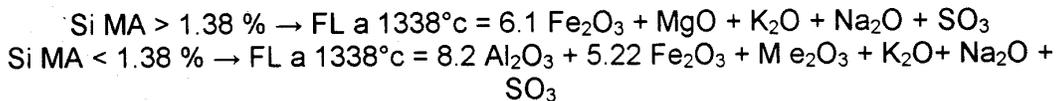
$$MA = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$$

Los valores usuales van de 1.3 a 2.5 aunque el valor ideal es 1.38.

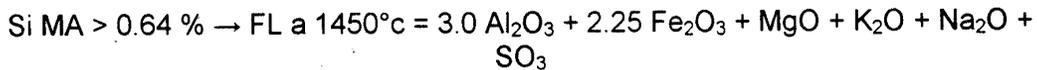
Este factor determina la viscosidad de la fase líquida y la velocidad de formación de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$. En el sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ encontraremos un punto eutéctico a 1338°C cuando el $MA = 1.38$.

Si el valor es mayor a 2.5, tendremos una fase líquida muy viscosa que ayuda a la fabricación de cemento con alta resistencia inicial. Si el valor es menor a 0.64, no existe posibilidad de formación de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$ y la fase líquida será de alta densidad y baja viscosidad, pudiendo penetrar por los poros del refractario, sellándolos y fomentando una reducción química, cambiando el color del ladrillo a blanco.

% FASE LIQUIDA EN LA ZONA DE TRANSICION (FL 1338)



% FASE LIQUIDA EN LA ZONA DE CLINQUERIZACION (FL 1450)



La fase líquida es imprescindible para la formación del $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$ y debería ser de 25%, pudiendo variar entre 22 y 28%.

Si baja de 20%, se tendrá abundancia de polvos y formación de anillos, la circulación de álcalis se fomenta y se tienen frecuentes bloqueos del precalentador. Si es más de 30% la excesiva formación de líquidos causa severos ataques al ladrillo básico y $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$ formado se decompone en $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ y cal libre.

La viscosidad ideal de la fase líquida en la zona de transición debería ser de 0.9 poises, mientras que en la zona de clinquerización sería de 1.6 poises. En ambos casos tenemos que la presencia de SO_3 reduce fuertemente esta viscosidad mientras que MgO , Na_2O , y K_2O la incrementan.

EQUIVALENTE ALCALINO (EA)

$$EA = \text{Na}_2\text{O} + 0.659 \text{ K}_2\text{O}$$

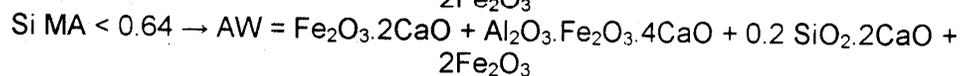
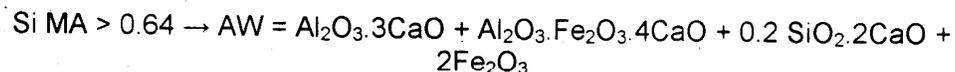
Los álcalis son importantes porque ayudan a controlar la viscosidad de la fase líquida, pero algunos países limitan este valor a un máximo de 0.6% para evitar reacciones expansivas entre el cemento y los agregados.

TEMPERATURA TEORICA DE SINTERIZADO (T)

$$T = 1300^{\circ}\text{C} + 4.51 \text{ SiO}_2 \cdot 3\text{CaO} - (3.74 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} - 1264 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO})$$

Este es un factor muy importante para analizar el comportamiento de los crudos dentro del horno. Gracias a el es posible predecir si el operador tendrá o no variaciones fuertes en la temperatura de sinterización que lo obliguen a controlar manualmente el flujo de combustible, haciendo inútil el control automático. Como puede verse, alúmina y hierro bajan esta temperatura, siendo mucho mayor el efecto del hierro.

INDICE DE COSTRA (AW)



El valor normal es de 28 a 32. Si el valor es inferior a 20 no existiría costra. Si pasa de 35 habrá un exceso de costra y esta será inestable, con tendencia a la formación de anillos.

FACTOR DE QUEMADO (FQ)

$$\text{FQ} = \text{FSC} + 10 \text{ MgO} \cdot \text{SiO}_2 - 3 (\text{MgO} + \text{álcalis})$$

Este factor nos liga la saturación de cal con el módulo de silicatos de tal forma que nos permita variarlos sin que perdamos el control del horno. Esta ecuación considera el efecto del M en la formación del clínquer y debe esperarse un valor normal entre 100 y 120. El punto ideal es 108.

CARGA TERMICA TRANSVERSAL (CTT)

$$\text{CTT} = (\text{Kgs de combustible} / \text{Hr} \cdot \text{PCI}) / (0.785 \text{ Di}^2)$$

Es la cantidad de calor que fluye a través de la sección transversal por hora. El diámetro Di se refiere al diámetro interno libre, es decir descontando refractario y costra.

CARGA TERMICA VOLUMETRICA (CTV)

$$CTV = CTT / \text{Long. Zona de quemado}$$

Esta fórmula es complementaria de la anterior y nos expresa como el calor generado se aprovecha a lo largo de la zona de sinterización. Esta zona será la que se debe encontrar cubierta por costra estable. Su valor máximo será 3.0×10^6 Kcal/m³hr y cuando se rebasa este en concepto pero no en forma, ya que el anterior considera una relación en peso mientras que el módulo de sulfatos es una relación molar y además toma en cuenta la presencia de cloruros en las materias primas.

MODULO DE SULFATOS (MSO₃)

$$MSO_3 = (SO_3 / 80) / (K_2O / 94 + Na_2O / 62) - 2 (Cl / 35.5)$$

Si existe una saturación de álcalis con cloro o sulfatos se reducen considerablemente los problemas de ataque sobre el refractario. El valor ideal debe estar entre 0.83 y 1.0.

Cuando tenemos un valor superior a 1.5 significa que tenemos mucho azufre en circulación, mismo que buscara atacar a la cal recién formada, ya sea en el dúcto ascendente o en el mismo horno, formando anillos o pegaduras que pueden entorpecer la buena marcha de nuestro horno. Atmósferas reductoras favorecen esta situación.

Valores menores a 0.70 significan un exceso de álcalis en circulación que saturarán la atmósfera entre medio precalentador y medio horno, causando muchos problemas, entre los que podemos contar: corrosión de la coraza en la zona de calcinación, pegaduras de silicatos o carbonatos en el precalentador, corrosión de los vortex, corrosión en las placas de los correctores e inclusiones en las aspas de los ventiladores de tiro.