

## LA INVESTIGACION EN LA QUIMICA DEL CEMENTO: AHORRO DE ENERGIA EN LA CLINKERIZACION

M.<sup>a</sup> Teresa Blanco-Varela y Tomás Vázquez  
Drs. en Ciencias Químicas  
Equipo de Investigación «Clinkerización» - IETcc  
616-2

### Resumen

*Se da una rápida panorámica de la marcha de los trabajos que se realizan en el Equipo de Investigación «Clinkerización», de este Instituto Eduardo Torroja.*

*Se pone de manifiesto una pequeña parte de la extensa problemática que encierra la Química del Cemento y la necesidad de potenciar la investigación en este campo, investigación que lejos de estar llegando a su fin, se encuentra en la primera fase de su desarrollo.*

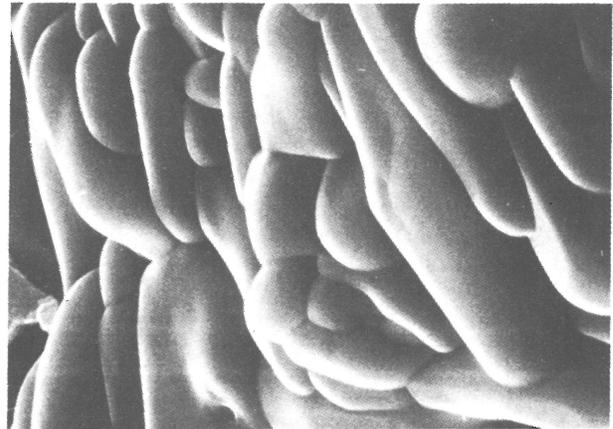
### Generalidades

El conocimiento adquirido en el campo del cemento ha sido, en los últimos años, muy apreciable; pero el desconocimiento que aún subsiste sobre numerosísimos aspectos es mucho mayor.

En la actualidad, y como consecuencia principal de la crisis energética y económica, se hace evidente la conveniencia de un «relanzamiento» de la investigación de los conglomerantes hidráulicos.

La necesidad de conocimientos precisos para la obtención y el empleo del cemento abarca lógicamente aspectos que van desde estudios tecnológicos, físicos y químicos de las materias primas, hasta los del comportamiento del conglomerante hidratado.

El estudio de canteras, la incidencia de las heterogeneidades de los crudos y el efecto de elementos minoritarios sobre la clinkerización; el



*Microscopía electrónica de la fluorellestadita. Aumento  $\times 2.500$ . La fluorellestadita podría sustituir parcialmente a la fase tradicional del cemento portland. Se lograría de esta manera un ahorro de energía, ya que la fluorellestadita para formarse sólo precisa una baja proporción de CaO proveniente de la descarbonatación previa del  $\text{CaCO}_3$  en el proceso de clinkerización.*

empleo de materiales no tradicionales (generalmente subproductos industriales) como sustitutivos en forma parcial —o incluso total— de arcillas y calizas; los efectos de la molturación conjunta o separada, etc. En fin, toda una gran variedad de circunstancias que han de ser estudiadas, conocidas y desarrolladas para que la fabricación del cemento sea racional.

Si se trata ahora de los problemas que se deben abordar en la fase de la fabricación, que abarca los procesos necesarios para que unas materias primas prehomogeneizadas se adecúen a una sinterización posterior, nos encontramos con diferentes y numerosos problemas. Por ejemplo: el bajísimo rendimiento de la molienda (apenas si se aprovecha un 5% de la energía suministrada); la finura más adecuada; los sistemas de secado y molienda conjuntos o separados; la influencia de las humedades de las materias primas; la conveniencia del aprovechamiento de carbones pobres inyectados en la fase de la precalcificación empleando el sistema de dos quemadores, etc. Y, por supuesto, el número enorme de cuestiones que se plantean desde el punto de vista de la ingeniería, y al que no nos referimos.

### Clinkerización

Pero donde verdaderamente comienzan a surgir grandes problemas y donde el desconocimiento resulta más evidente, es en el propio proceso de clinkerización.

El aumento de precios de los combustibles obliga a potenciar la investigación que tienda a ahorrar energía.

A priori hay dos líneas de trabajo bien definidas:

- La que se refiere al conocimiento de las adiciones activas como constituyentes del cemento y en sustitución parcial del clinker.

Los estudios que son necesarios en esta parcela son obvios. Entre otros muchos se podrían citar la cuantificación de adiciones, la durabilidad y resistencias físicas y químicas de los hormigones correspondientes, la fisuración..., en fin, un número muy amplio de posibles programas de investigación que tendrán que desarrollarse para llegar al necesario conocimiento de estos cementos, los cuales, en opinión de los firmantes de este artículo, son conglomerantes cuya fabricación y empleo se hará más extensa cada día.

La importancia cuantitativa del posible ahorro energético basado en la sustitución del clinker, por adiciones activas, se pone de relieve con el siguiente dato: 9,75 t de adiciones suponen el ahorro de 1 t de fuel-oil (\*),

- La segunda línea de trabajo, tendente a un ahorro energético, es la que incide en la propia clinkerización.

Sobre esta faceta girará el comentario del presente trabajo.

\* \* \*

La clinkerización, es decir, el proceso de formación de las fases del clinker, necesita un elevado gasto de combustible.

El consumo de fuel para aquel proceso fue en 1978 de 2.456.352 t (\*\*).

Este gasto tan enorme se puede paliar si se logra fabricar un clinker con menor consumo, bien a base de mineralizadores —compuestos que incorporados al crudo consiguen disminuir la temperatura de formación de las fases del clinker y/o aumentar su velocidad de formación— o bien variando la composición de los compuestos finales del clinker, de tal modo que estas nuevas fases impliquen menor calor de formación.

En el IETcc se ha estudiado la clinkerización con vistas a un posible ahorro energético, enfocándolo desde el doble punto de vista citado.

(\*) OFICEMEN. *Investigación del ahorro energético en la producción de cemento. Madrid, 1980.*

(\*\*) Ministerio de Industria y Energía. *Memoria del Cemento, 1978.*

(\*\*\*) Según la notación aceptada en la *Química del Cemento*: C = CaO; S = SiO<sub>2</sub>; A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El Dr. Ruiz de Gauna hace años planteó el problema según las siguientes premisas:

- Las fases principales del clinker son: C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A y C<sub>4</sub>AF (\*\*\*)

El C<sub>3</sub>A y el C<sub>4</sub>AF comportan la fase líquida necesaria para sinterizar los silicatos, pero sin una contribución apreciable a las resistencias mecánicas del cemento.

- En la clinkerización, el proceso químico de más elevado consumo energético es el de descarbonatación. Por consiguiente, la sustitución de la fase líquida por otra que pueda obtenerse sin necesidad de una previa descarbonatación del CaCO<sub>3</sub>, es en principio una solución válida para conseguir ahorrar energía.
- La sustitución total o parcial del C<sub>3</sub>S por C<sub>2</sub>S, e incluso por otra de silicato cálcico de menor relación cal/sílice que precise menor aporte de cal, ofrece unas posibilidades teóricas esperanzadoras.
- El producto final conseguido —«clinker»— ha de gozar de propiedades tecnológicas comparables al clinker portland tradicional.

Hasta donde hoy se tiene conocimiento, los silicatos cálcicos hidráulicamente activos son el C<sub>3</sub>S y el C<sub>2</sub>S, compuestos que se asimilan respectivamente a las fases alítica y belítica del cemento. Con su hidratación forman tobermorita, fase que confiere al cemento hidratado sus características resistentes y durables.

La belita y —sobremanera— la alita necesitan para su formación una elevada proporción de cal. Es decir, son energéticamente caras.

Existen otros silicatos cálcicos de menor relación cal/sílice, como son la rankinita (C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>), la wollastonita (β—CS), la pseudowollastonita (α—CS)... pero que por la experiencia y los conocimientos adquiridos no son aptos para la formación de fases válidas en el cemento hidratado. Es lógico, no obstante, el pensar que estos compuestos podrían ser potencialmente hidráulicos si se lograra deformar su estructura, por ejemplo, a base de sustituciones isomórficas, induciendo defectos de red, etc.

Planteado así el problema se consideró que el CaF<sub>2</sub>, como mineralizador más conocido, debería contemplarse, en principio, como prioritario para el estudio que se iba a desarrollar. Y ello a pesar de los efectos negativos que podrían producirse tanto en el propio proceso de clinkerización como en el comportamiento físico-químico del cemento.

El  $\text{CaSO}_4$  tiene, asimismo, efectos mineralizadores en la clinkerización y, al igual que el  $\text{CaF}_2$ , presenta diversos problemas que pueden influir negativamente en la clinkerización y en el cemento.

La idea del trabajo partió del empleo conjunto de ambos mineralizadores como asociación que hiciera posible el neutralizar mutuamente los efectos negativos que individualmente uno y otro compuesto pueden inducir.

Por otra parte, si se lograra la activación del  $\text{C}_2\text{S}$  para que, solucionado el problema que supone su lenta hidratación, fuera válido para el empleo de esos cementos belíticos en condiciones comparables a los del cemento portland normal, es decir, alto de  $\text{C}_3\text{S}$ , el ahorro de cal y por consiguiente de energía serían de gran interés.

En resumen, el trabajo para la obtención de un clinker de bajo consumo energético y tecnológicamente válido se planteó en el doble aspecto citado:

- Que comportara una fase líquida no tradicional, capaz de sustituir total o parcialmente a las costosas  $\text{C}_3\text{A}$  y  $\text{C}_4\text{AF}$ . Para este fin se utilizaron el  $\text{CaF}_2$  y el  $\text{CaSO}_4$ .
- Que se pudiera disminuir la relación  $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$  a base de conseguir un  $\text{C}_2\text{S}$  «estructuralmente imperfecto».

Cuando se emplean  $\text{CaF}_2$  y  $\text{CaSO}_4$  como mineralizadores en el proceso de obtención de silicatos cálcicos se forma, a temperaturas inferiores a  $1.000^\circ\text{C}$ , el compuesto  $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{F}_2$ , fluorellestadita. Este compuesto podría sustituir parcialmente a la fase líquida tradicional del clinker portland ( $\text{C}_2\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$ ). Se ha comprobado que la relación óptima de los mineralizadores  $\text{CaF}_2$  y  $\text{CaSO}_4$  es 1/3 (en moles) como máximo.

El estudio de la utilización de estos mineralizadores, para la clinkerización, se ha abordado desde varios puntos de vista:

- a) Estudio de la influencia de aquellos compuestos sobre la obtención de las fases del cemento portland, así como de los nuevos compuestos formados.
- b) Estudio del comportamiento de crudos industriales cuando se les añade esos mineralizadores.
- c) Empleo de cenizas volantes en la dosificación de crudos industriales en sustitución de arcilla y comportamiento de esos crudos cuando se les añade  $\text{CaF}_2$  y  $\text{CaSO}_4$ .

Para conseguir un clinker belítico, es decir, cuya fase mayoritaria sea el  $\text{C}_2\text{S}$  —por consiguiente bajo

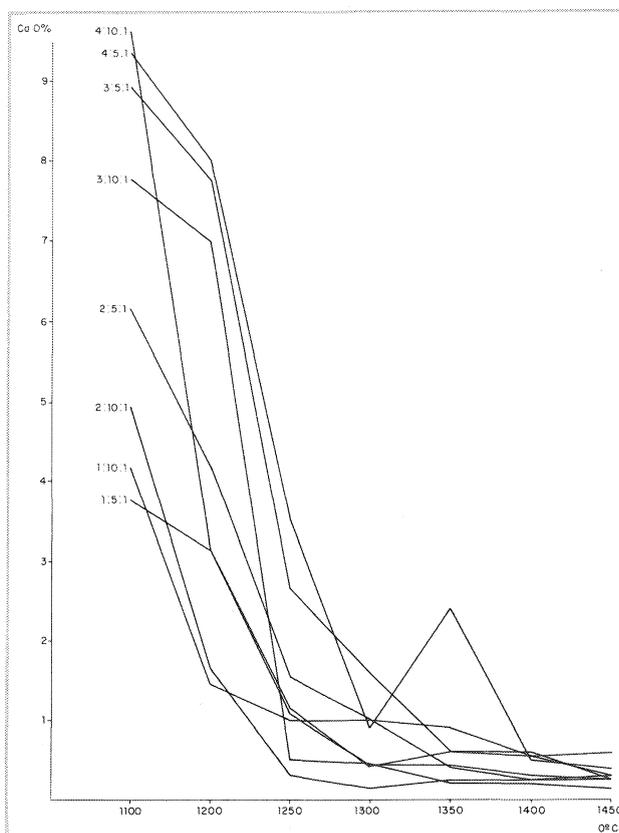


Fig. 1.—En la figura se representa la evolución del % de  $\text{CaO}$  libre frente a temperaturas de tratamiento. Se refiere a dos series de muestras con distinta proporción de fundentes: 10% y 5%, respectivamente. Se observa la reaccionabilidad de materias primas con el  $\text{CaO}$ : a partir de  $1250^\circ\text{C}$  las muestras con el 10% de mineralizadores no presentan más del 1% de cal libre. Las muestras con el 5% tienen un comportamiento desigual.

en  $\text{C}_3\text{S}$  — utilizando  $\text{CaF}_2$  y  $\text{CaSO}_4$ ; como mineralizadores, se ha trabajado inicialmente sobre una serie de mezclas de  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2/\text{CaF}_2/\text{CaSO}_4$  utilizando reactivos puros con el fin de simplificar el problema, no teniendo ingerencias de elementos minoritarios sobre las fases mineralógicas obtenidas y manteniendo constante en cada serie la cantidad de mineralizador, mientras se varía la proporción relativa de  $\text{C}_3\text{S}$  a  $\text{C}_2\text{S}$ .

Se estudió, mediante Análisis Térmico, el comportamiento de estas mezclas, encontrando una gran incidencia de los mineralizadores sobre el proceso de descarbonatación y sobre el grado de avance de la reacción del  $\text{CaO}$  y el  $\text{SiO}_2$  a la temperatura de  $1.200^\circ\text{C}$ .

En todos los casos las muestras que contenían un 10% de fluorellestadita se comportaron más satisfactoriamente que las que contenían un 5%.

Todas las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos bajo diferentes temperaturas. No se van a relacionar aquí los distintos procesos realizados. Tan sólo, y a título de ejemplo, se da el gráfico de la figura n.º 1 que corresponde a la

representación de la variación de la CaO libre en función de la temperatura a la que se sometieron dos series de muestras.

Se observa en este gráfico que las muestras con 10% de fluorellestadita contienen como máximo un 1% de CaO libre a 1.250 °C y a partir de 1.300 °C no hay una mayor combinación de cal, permaneciendo ésta en valores iguales o inferiores a 0,5%.

Los estudios mineralógicos realizados sobre estas muestras, mediante Difracción de Rayos X y Espectroscopía Infrarroja, revelaron la existencia de silicatos cálcicos «estructuralmente imperfectos» y que se han considerado como potencialmente hidráulicos.

Basándonos en estos resultados se seleccionaron 2 composiciones y 3 temperaturas de tratamiento, como las más aptas para obtener un clínker válido.

En la actualidad se está procediendo a los estudios de la hidratación de estos clínkeres seleccionados.

Paralelamente a estos trabajos se considera oportuno ir comprobando el comportamiento en la cocción de crudos industriales españoles, con  $\text{CaF}_2$  y  $\text{CaSO}_4$ . Inicialmente se ha utilizado  $\text{CaF}_2$  (sin  $\text{CaSO}_4$ ) en proporciones de 0,20 y 0,75% con resultados satisfactorios, aunque difícilmente cuantificables en el estado en que actualmente se encuentra el trabajo.

También se está estudiando la aptitud a la cocción de crudos dosificados, a partir de cenizas volantes, como principal aportante de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Esta faceta del estudio está justificada, entre otras razones, porque:

- las cenizas volantes se encuentran finamente divididas, lo que facilita la reaccionabilidad, además de evitar el elevado consumo energético que supondría la necesidad de molienda,
- al poseer, en su mayoría, determinadas proporciones de inquemados, aportan una energía adicional aprovechable en la clinkerización.

Asimismo se está realizando un estudio comparativo de la aptitud a la cocción de los crudos que se han mencionado (dosificados a partir de cenizas volantes), con los de otros crudos que llevan una dosificación similar en silicatos, pero en los cuales la fase líquida está parcialmente sustituida por fluorellestadita.

## Futuro

Se completarán los estudios que en este informe se han esbozado, y que forman parte del Proyecto de Investigación financiado por la Comisión

Asesora de Investigación Científica y Técnica, a través del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y por el Consejo Técnico de este IETcc.

Con ese fin se seguirán, de forma sistemática, las investigaciones tendentes a obtener clínker basado en un  $\text{C}_2\text{S}$  «estructuralmente imperfecto» y con una fase líquida distinta a la del clínker portland tradicional.

Un complemento importante de estos trabajos está definido por el Prof. Dr. García Conde, Director del Instituto del Carbón «Pintado Fe» (INCAR) del CSIC. En los VI Coloquios de Directores y Técnicos de Fábricas de Cemento, celebrados en el IETcc, se dijo textualmente (\*).

«No hay, actualmente, un estudio serio de la adecuación de los carbones nacionales a las necesidades de esta industria (del cemento), estudio que, a nuestro juicio, debería emprenderse para conocer exactamente cuáles podrían ser las zonas transformables a carbón y ventajas e inconvenientes de tal transformación.

Este trabajo entra dentro de las líneas de estudio del INCAR y podría llevarse a cabo conjuntamente con el Instituto Eduardo Torroja para definir:

- Características óptimas del carbón para la industria del cemento

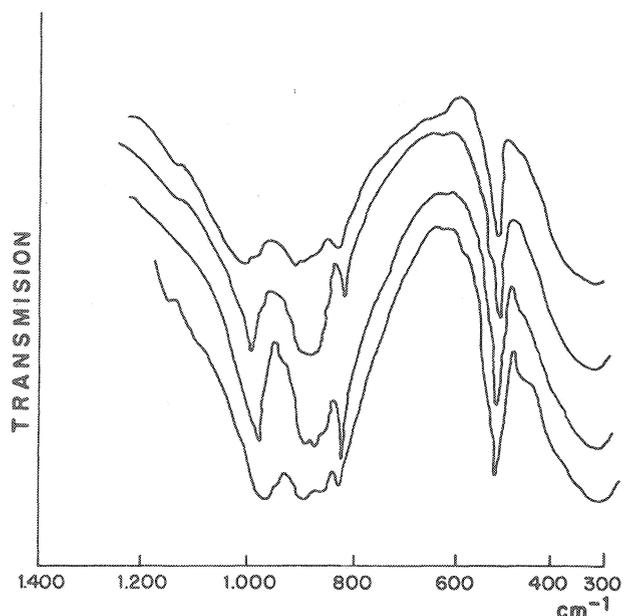


Fig. 2.—En la figura se dan los espectros infrarrojos de 4 compuestos que presuntamente son  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , pero los cuales han sido sintetizados de formas diferenciadas.

Los difractogramas de Rayos X de estos 4 compuestos resultaron prácticamente idénticos.

Las diferencias en sus espectros IR aparecen con toda claridad; a través de esta técnica es posible seguir el estudio de la evolución de las fases de los clínkeres y en particular del  $\text{C}_2\text{S}$ .

Se debe tener en cuenta, no obstante, la necesidad de complementar los resultados de otras técnicas, como Análisis Térmico, Difracción de Rayos X y Microscopía.

(\*). *Materiales de Construcción* núms. 166-167, 1977, pág. 58.

- Disponibilidades nacionales de este combustible
- Posibilidad Técnico-económica de importación de carbones».

A lo anterior sería conveniente añadir el estudio de la incidencia en la clinkerización del empleo de carbones nacionales de importación con mayor o menor contenido de cenizas, volátiles, con mayor o menor homogeneidad, etc.

Aun cuando años atrás estos aspectos fueron muy estudiados, parece conveniente plantearlos de nuevo, en el caso de la Industria Cementera española y a la luz de los avances en el conocimiento logrado hasta hoy.

Deseamos también hacer mención del cemento de alinita (\*) desarrollado por científicos soviéticos, y que podría ser una alternativa al portland,

ya que según autores es de muy bajo consumo en energía y presenta unas características óptimas.

Dada la importancia del tema, el Dr. Triviño de este Equipo de Investigación, ha sintetizado la alinita y el cemento de alinita, ensayando alguna de sus características tales como la de su comportamiento con las armaduras, ya que se temía que por la elevada proporción de cloro estructural y residual del cemento de alinita, ésta actuase como coadyuvante de la corrosión.

El futuro inmediato señalará el grado de dedicación que será necesario conceder a este tema, el cual se ofrece realmente esperanzador.

(\*) Ver, por ejemplo, el trabajo siguiente «Estructura y propiedades de la alinita y del cemento de alinita», B. Noudelman; M. Bikban; A. Sventitski y V. Ilukhine. VII Cong. Int. de la Química de los Cementos. París, 1980 pp V-169 - 174. Traducido y resumido en «Materiales de Construcción» n.º 181, IETcc, 1981.

El Equipo de Investigación «Clinkerización» está formado por las siguientes personas:

**Fernando Triviño Vázquez**

Dr. en Ciencias Químicas y Jefe de la UEI «Cemento y Hormigón».

**Olga Fernández-Peña Secades**

Perito Industrial Químico.

**M.ª Teresa Blanco Varela**

Dr. en Ciencias Químicas.

**Mercedes Pérez Méndez**

Dr. en Ciencias Químicas.

**M.ª Cruz Gómez Castillo**

Ayudante de Investigación.

**Francisco Pereira Nieto**

Auxiliar de Investigación.

**José Luis Pita Prieto**

Laboral, Oficial 2.ª.

**Tomás Vázquez Moreno**

Dr. en Ciencias Químicas y Jefe del Equipo de Investigación.

Los medios materiales más importantes con que se cuenta son:

- Microscopía electrónica.
- Microscopía óptica.
- Difracción de Rayos X.
- Espectrógrafo infrarrojo.
- Equipo de análisis termogravimétrico y térmico-diferencial.
- Hornos de laboratorio.

Y, lógicamente, todos aquellos que el IETcc tiene a su alcance.

El Equipo de Investigación desea hacer una agradecida referencia a la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica, al Consejo Técnico del IETcc y al Grupo de Productores Nacionales de Minerales y Concentrados de Fluorita que, con su apoyo económico, hacen posible la realización de estos trabajos.