



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Estudio del efecto conjunto de la Fluorita y el Yeso como mineralizadores en la fabricación de cemento Portland I

María Fernanda Díaz Burbano

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas
Escuela de Ingeniería de Materiales
Medellín, Colombia
2012

Estudio del efecto conjunto de la Fluorita y el Yeso como mineralizadores en la fabricación de cemento Portland I

María Fernanda Díaz Burbano

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magíster en Ingeniería: Materiales y Procesos.

Director:

Ing. MSc. PhD. Oscar Jaime Restrepo Baena

Codirector:

Ing. MSc. PhD. Jorge Iván Tobón

Línea de investigación:

Materiales para la Construcción

Grupo de investigación:

Cemento y materiales de construcción - CEMATCO

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas
Escuela de Ingeniería de Materiales
Medellín, Colombia
2012

AGRADECIMIENTOS

A Dios nuestro Señor, por darme la oportunidad de crecer, por su amor, misericordia, bondad y la gran ayuda que me ha brindado, sin la cual no hubiese culminado esta y muchas otras etapas de mi vida, aunque se lo agradezca por siempre, nunca será suficiente.

A Cementos Argos por apoyarme e inculcar en mí la superación, como fuente de enriquecimiento y crecimiento profesional, en especial al Doctor Tomás Restrepo (Vicepresidente de Innovación), quien me impulsó a este reto. Al Centro I&D Argos y a planta Cairo por su ayuda.

A la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, especialmente al Grupo de Cemento y Materiales de Construcción, por las discusiones que se presentaron alrededor de este y otros temas de investigación.

Al profesor Oscar Jaime Restrepo (el maestro de las fases) por sus enseñanzas, ser mi guía en el amplio mundo de la formación de fases, por su tiempo, pues siempre tenía una pronta respuesta y un sí para ayudar. Gracias profe.

Al profesor Jorge Iván Tobón, por enseñarme la petrografía y darme las herramientas para caminar por el sendero de esta especialidad.

A mis padres Miguel Ángel y Auralyda, por darme ánimo a través de la distancia y recordarme que soy capaz de escalar. A mi esposo Diego Andrés Acosta, por su amor, comprensión y apoyo.

Muchas gracias.

CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	6
LISTA DE FIGURAS	7
RESUMEN	9
1. INTRODUCCIÓN	11
2. ESTADO DEL ARTE	15
2.1 Beneficios de la fluorita	26
2.2 Beneficios de la fluorita y el yeso	28
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	31
3.1 Materiales	32
3.1.1 Óxidos puros.	32
3.1.2 Mineralizadores.	32
3.1.3 Agua.	32
3.1.4 Crisol de ladrillo refractario.	32
3.2 Equipos y procedimientos experimentales.	33
3.2.1 Análisis químico por fluorescencia de rayos X (FRX).	33
3.2.2 Horno de alta temperatura.	34
3.2.3 Difracción de rayos X (DRX).	35
3.2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	35
3.2.5 Homogenización.	36
3.2.6 Distribución de tamaño de partícula (DTP).	37
3.2.7 Microscopio óptico.	38
3.2.8 Medición de CaO libre por método de Etilenglicol.	38
3.2.9 Diseño de experimentos.	39
3.3 Producción de clinker.	41
3.3.1 Formulación de la harina.	41
3.3.2 Formación de esferas.	42
3.3.3 Clinkerización..	42
3.3.4 Enfriamiento.	44
4. RESULTADOS	45
4.1 Caracterización de materias primas.	45
4.1.1 Fluorescencia de rayos X (FRX).	45
4.1.2 Distribución de tamaño de partícula (DTP)	46
4.2 Caracterización del clinker producido	46
4.2.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)	46
4.2.2 Medición de CaO libre en el clínker	47
4.2.3 Difracción de rayos X (DRX)	49
4.2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	51
4.2.5 Microscopía óptica (Petrografía)	54
4.3 Modelo estadístico	59

5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN.	63
5.1 Temperatura de clinkerización.	63
5.2 Velocidad de formación de fases.	63
5.3 Formas y tamaños de los minerales del clínker.	65
5.3.1 Alita (C_3S)	66
5.3.2 Belita (C_2S)	67
5.3.3 Fase intersticial ($C_3A - C_4AF$)	68
5.3.4 Cal libre (CaO)	68
5.4 Modelo estadístico.	69
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	70
6.1 Conclusiones.	70
6.2 Recomendaciones sobre la continuación de la investigación.	74
7. BIBLIOGRAFÍA	75

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Comparación de mineralizadores (Elaboración de la autora)	22
Tabla 2. Capacidad calorífica de fundentes	30
Tabla 3. Variables de entrada, niveles y variable de respuesta	39
Tabla 4. Matriz de ensayos de acuerdo al diseño Box–Behnken	40
Tabla 5. Formulación de la harina, módulos y Bogue	41
Tabla 6. Formulaciones referencia	42
Tabla 7. Análisis químico de las materias primas	45
Tabla 8. Contenido de partículas finas, medias y gruesas en las harinas	46
Tabla 9. CaO libre del clínker con y sin mineralización	47
Tabla 10. Mejores formulaciones con presencia de mineralizadores	49
Tabla 11. Análisis mineralógico del clínker con y sin mineralización (DRX)	50
Tabla 12. Caracterización cualitativa de la alita	54
Tabla 13. Tamaño de la alita	54
Tabla 14. Caracterización cualitativa de la belita	55
Tabla 15. Caracterización cualitativa de la fase intersticial	55
Tabla 16. Caracterización cualitativa de la cal libre	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Proceso de clinkerización, imagen interna del horno	15
Figura 2. Influencia de la fase líquida sobre el proceso de clinkerización	16
Figura 3. Tiempo de residencia en el horno	17
Figura 4. Clínker: Producto de la etapa de clinkerización.	18
Figura 5. Cemento Portland: Producto de la etapa de Molienda	18
Figura 6. Definición de fundente o clinkerizador	20
Figura 7. Definición de mineralizador	20
Figura 8. Efecto del CaF_2 sobre la velocidad de formación de la alita	27
Figura 9. Diagrama metodología de trabajo	31
Figura 10. Crisol de ladrillo refractario	33
Figura 11. Espectrómetro referencia ARL 9800 XP	34
Figura 12. Horno de Alta Temperatura	34
Figura 13. Equipo de Difracción de rayos X	35
Figura 14. Termogravímetro	36
Figura 15. Homogeneización manual de la harina	37
Figura 16. Granulómetro Cilas	37
Figura 17. Microscopio petrográfico	38
Figura 18. Montaje medición de CaO libre por titulación con etilenglicol	39
Figura 19. Diseño Box–Behnken de tres factores	40
Figura 20. Esferas de harina para clínkerizar	42
Figura 21. Crisol con esferas de harina antes de la clinkerización	43
Figura 22. Curva de calentamiento en el horno	43
Figura 23. Material clínkerizado	44
Figura 24. Enfriamiento del clínker	44
Figura 25. Curva de distribución de tamaño de partícula de la harina	46
Figura 26. Selección de las formulaciones que lograron menor CaO libre en el clínker con mineralización	49
Figura 27. Difractograma a 1350°C con y sin mineralización	50
Figura 28. Difractograma a 1300°C con y sin mineralización	50
Figura 29. Difractograma a 1250°C con y sin mineralización.	51
Figura 30. DSC a 1350°C con y sin mineralización	52
Figura 31. DSC a 1300°C con y sin mineralización	52
Figura 32. DSC a 1250°C con y sin mineralización	53
Figura 33. DSC a 1450°C con óxidos puros y harina de planta sin mineralización	53
Figura 34. Comparación petrográfica de clínker mineralizado (Ensayo 6) y clínker sin mineralización (Ref 1350°C).	56

Figura 35. Comparación petrográfica de clínker mineralizado (Ensayo 2) y clínker sin mineralización (Ref 1300°C).	57
Figura 36. Comparación petrográfica de clínker mineralizado (Ensayo 5) y clínker sin mineralización (Ref 1250°C).	58
Figura 37. Comparación petrográfica de clínker sin mineralización con harina de planta y harina con óxidos puros a 1450°C	59
Figura 38. Curvas de contorno del efecto de la fluorita, el yeso y la temperatura sobre la cal libre del clínker.	62

RESUMEN

En la fabricación de cemento Pórtland, el clínker es el principal material. Este proviene de las reacciones entre CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 principalmente, a altas temperaturas (1450°C) y elevado consumo calórico. La demanda de energía, representa altas emisiones y elevados costos debido al combustible.

En este trabajo se estudió el efecto conjunto de los mineralizadores fluorita (CaF_2) y yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para reducir la temperatura de clinkerización, debido a que estudios previos demuestran que la fluorita es uno de los materiales más usados para acelerar las reacciones de sinterización y el yeso incrementa la movilidad iónica, mejorando la fabricación de clínker en cuanto a facilidad de formación de fases (C_3S , C_2S , etc), reducción de la temperatura de clinkerización, aceleración de las reacciones (menor tiempo de clinkerización), incremento en la molturabilidad del clínker, disminución de emisiones, etc.

Mediante un diseño de experimentos Box-Behnken se estudió a escala de laboratorio la incidencia de fluorita en cantidades de 0.25%, 0.50% y 0.75%, relación fluorita/yeso a 2/15, 1/3 y 8/15, y temperatura de clinkerización a 1250°C , 1300°C y 1350°C , teniendo como variable de respuesta la CaO libre. Así también, se analizó y modeló este diseño a través de R (lenguaje de programación) para optimizar las variables de proceso.

Se caracterizó el clínker obtenido con y sin mineralizadores y se encontró una disminución promedio de la CaO libre de 50% y 41% en el clínker con mineralización comparado con las producciones de clínker sin mineralizador a 1300°C y 1250°C respectivamente. En comparación con el clínker típico (1450°C) éste último presenta menor CaO libre, pero menos C_3S que el clínker mineralizado a 1300°C . Así también, mediante análisis petrográfico se observó la aparición de silicatos y aluminatos cálcicos a menor temperatura cuando los mineralizadores se incorporan a las materias primas. La cantidad de alita (C_3S) del clínker convencional es menor que la del clínker mineralizado a menor temperatura (1350°C , 1300°C), lo cual representa un ahorro de 100 a 150°C , respectivamente.

Dentro de los intervalos estudiados, se observó un efecto importante entre la fluorita y el yeso sobre la CaO libre, mientras que la temperatura de clinkerización presenta un efecto comparativamente menor al de los mineralizadores. Estos resultados implican que con mineralizadores (fluorita y yeso) es posible reducir temperaturas de clinkerización y por ende consumo energético y emisiones como CO_2 , SO_x , NO_x a causa de la disminución de combustible (carbón) en la producción de clínker, lo cual representa para la industria cementera en eficiencia energética, económica y ambiental.

ABSTRACT

In cement Portland production, clinker is the most important raw material. It results mainly from reactions among CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 at high temperatures (1450°C) with high energy consumption which results in high emissions and high costs from fuel usage.

This investigation establishes the joint effect of fluorite (CaF_2) and gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) as mineralizers on clinkerization temperature reduction. Previous studies showed that fluorite is one of the most widely used materials to accelerate clinkerization reactions and that gypsum increases ions' mobility, therefore improving clinker production on ease of formation of phases (C_3S , C_2S , etc.), clinkerization's temperature reduction, reactions acceleration (shorter clinkerization's time), increase on clinker's grindability, emissions reduction, etc.

A Box-Behnken design of experiment was used to understand the incidence of fluorite in amounts of 0.25%, 0.50% and 0.75%, fluorite/gypsum ratio at 2/15, 1/3 and 8/15, and clinkerization temperature at 1250°C , 1300°C and 1350°C , with free CaO as response variable. Also, this design was modeled and analyzed through R (programming language) to optimize the process variables.

Clinker with and without mineralizers was characterized and found an average decrease of 50% and 41% of free CaO in the clinker with mineralizer compared to the same clinker without mineralizer at 1300°C and 1250°C respectively. Comparing mineralized clinker with ordinary clinker (1450°C), the latter has lower free CaO but less C_3S than the mineralized clinker at 1300°C . Also, a petrographic analysis displays the appearance of calcium silicates and aluminates at a lower temperature when the mineralizers are incorporated into the raw materials. The amount of alite (C_3S) of conventional clinker is less than the alite of mineralized clinker at lower temperatures (1350°C , 1300°C), it implies to save 100°C and 150°C respectively. The size of the alite in both the clinkers is similar.

Within the studied ranges, we observed a synergistic effect between the fluorite and gypsum on the free CaO, while the clinkerization temperature has a lower effect compared to the mineralizer content. These results show that the mineralizers (fluorite and gypsum) are useful to reduce clinkerization temperature, energy consumption and emissions as CO_2 , SO_x , NO_x because the combustible (coal) is reduced for the production of clinker which represents on cement industry in energy, costs and environmental efficiency.

1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se establece el efecto conjunto de la fluorita (CaF_2) y el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sobre la reducción de la temperatura de clinkerización en la fabricación de Cemento Pórtland I.

En el proceso de fabricación de cemento, el costo del combustible utilizado en la etapa de clinkerización, representa aproximadamente el 40% del costo directo [11]. Este porcentaje se debe a las altas temperaturas que opera el horno cuyos valores están alrededor de 1450°C , lo cual implica elevados costos por consumo de combustible, altas emisiones (descarbonatación y combustión), corta vida útil de materiales como el refractario, alto consumo de energía eléctrica, entre otros. [18]

En ésta etapa de clinkerización parte del material que ingresa al horno (CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) se convierte en una fase líquida formada principalmente por aluminato tricálcico o celita (C_3A) y ferroaluminato tetracálcico o felita (C_4AF) que influyen en la formación de silicato tricálcico o alita (C_3S) y silicato dicálcico o belita (C_2S), compuestos encargados de las resistencias del cemento. [25]

Las altas temperaturas a las que opera el horno, son un input para formular proyectos de investigación que se enfoquen en la reducción del consumo calórico dentro de la clinkerización y se evidencie en disminución de costos por combustible, emisiones, consumo de energía eléctrica, entre otros.

La clinkerización es una de las etapas más importantes en el proceso de producción de cemento. Por ésta razón, es primordial la realización de estudios investigativos que generen eficiencia y mejora en esta parte del proceso, pues es de anotar que la etapa de clinkerización es fundamental para alcanzar un producto de excelentes propiedades y alta calidad. Esto ha motivado a Cementos Argos a investigar el campo de la mineralización que induce a obtener posibles ventajas y mejoramiento en la fabricación del clinker.

La mineralización es un proceso que acelera las reacciones de formación de las fases constitutivas del clinker (alita, belita, celita, felita), permitiendo su aparición a menor temperatura [10]. Mineralizadores como fluorita y yeso se aplican en algunas empresas productoras de cemento, demostrando sus efectos positivos a nivel energético y ambiental en las reacciones de clinkerización [28]. Gran parte de los fundentes y mineralizadores contienen flúor; y de todos ellos los fluoruros y los fluorosilicatos son los más usuales. [3]

En la industria del cemento se identifican varios compuestos que pueden ser usados como mineralizadores en la producción de clinker para cemento gris o blanco, de los cuales, el yeso y la fluorita son referenciados. A nivel de laboratorio se evidenció una disminución de la temperatura de clinkerización

cerca de 130°C con el uso de fluorita que interviene en las reacciones de sinterización. [12]

Según la literatura, éstos compuestos mineralizadores apuntan al mejoramiento de la fabricación de clínker en la industria cementera, lo que se vería reflejado en [28]:

Disminución de:

- Consumo calórico (consumo específico de combustible); debido a la disminución de la temperatura de descarbonatación/clinkerización.
- Emisiones (CO_2 , SO_x , NO_x); a causa de la disminución de combustible por el descenso de las temperaturas.
- Tiempo de residencia dentro del horno; debido a la formación de fases a menor temperatura (con igual tasa de calentamiento que un proceso sin mineralización).
- Tamaño C_3S ; a causa de la disminución de la temperaturas de clinkerización.
- Yeso en el cemento; debido a que la inclusión de yeso en la clinkerización, produce un clínker con diferente reactividad que requiere menor adición de yeso en la molienda de cemento.
- Consumo de energía de molienda, ya que se produce un clínker pulverulento y de alta porosidad.
- Costos; por el decrecimiento del combustible, principalmente.

Aumento de:

- Contenido de C_3S , debido al incremento en la movilidad iónica para la formación de fases.
- Reactividad del C_3S y C_2S ; a causa de la estructura cristalina formada.
- Resistencias en el producto final; debido a la nueva estructura cristalina se mejora la hidráulica del clínker.
- Adición, por tener un clínker más reactivo.
- Porosidad del clínker a causa de la disminución de la temperatura.
- Molturabilidad por su porosidad y condición pulverulenta.
- Producción en los hornos de clínker. Se produce clínker a menor temperatura y menor tiempo (igual tasa de calentamiento que el proceso sin mineralización). Por otra parte, como el combustible disminuye, el volumen de los gases dentro del horno es menor, permitiendo el incremento del material en su interior.
- Producción en molinos de cemento. El clínker producido es de más fácil moler debido a la porosidad y molturabilidad, lo que incrementa la masa de cemento con respecto al tiempo.
- Vida útil del refractario, debido a que se trabaja con menores temperaturas. Sin embargo; algunos autores mencionan que a

altas dosificaciones de mineralizadores se puede presentar deterioro del revestimiento del horno por formación de costras y anillos [12].

Algunas cementeras investigaron el tema de la mineralización, logrando [18]:

- Reducir la temperatura cerca de 100°C.
- Ahorro energético de 2-3%.
- Reducción en el consumo específico de combustible.
- Aumento de la producción en los hornos de clínker.
- Aumento de la producción de los molinos de cemento.
- Reducción en el consumo de energía de molienda.
- Reducción en la emisión de NO_x, CO₂ y SO_x (50% NO_x y 13% SO_x) [45].
- Incremento en la vida útil de materiales como el refractario.

Según la literatura, la fluorita y el yeso son materiales que aportan beneficio a la industria cementera desde el punto de vista ambiental, productivo y económico. Actualmente, una planta de Cementos Argos utiliza fluorita en forma regular llegando a disminuir el consumo de combustible, sin embargo; no se tiene una investigación que cuantifique y demuestre los beneficios recibidos por la incidencia de la fluorita y el yeso. Por otra parte, la fluorita y el yeso son minerales difundidos en la naturaleza y la disponibilidad de estos materiales en una planta de Cementos Argos facilita su implementación (Yeso materia prima en la molienda de cemento).

Los conceptos teóricos y las investigaciones realizadas sobre mineralización, enmarcan una referencia para la creación de proyectos que generen nuevo conocimiento acerca de este tema.

En este trabajo se establece el efecto conjunto de mineralizadores como la fluorita y el yeso en la producción de clínker, debido a que estudios previos demuestran que la fluorita es uno de los materiales más usados para acelerar las reacciones y el yeso incrementa la movilidad iónica, lo que contribuye al mejoramiento de la fabricación de clínker. Con las investigaciones adelantadas hasta el momento acerca de los mineralizadores, se esperaría que al adicionar ambos minerales (fluorita y yeso), la clinkerización ocurra a más baja temperatura. Por otra parte, se encontraron investigaciones en la producción de cemento blanco donde la combinación de CaF₂-CaSO₄, disminuye el consumo de carbón en 9%. En el caso de una planta de cemento gris, se usó únicamente fluorita logrando disminuir el consumo de carbón en 6%. La reducción del 9% y 6% en consumo de carbón representa ahorro económico para la industria cementera. [45]

Esta propuesta de investigación se hace a través de la caracterización de materias primas, producción de clínker con y sin mineralizadores;

estableciendo la influencia de la fluorita y el yeso sobre la formación de las fases (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF), definiendo el efecto de estos mineralizadores sobre la velocidad de formación de fases (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF) y especificando la cantidad de fluorita y yeso necesaria para optimizar el proceso de clinkerización desde el punto de vista energético. Seguida de la caracterización del clínker obtenido, análisis de datos mediante diseños estadísticos, modelamiento (lenguaje de programación R) y finalizando con conclusiones y recomendaciones.

Desde la parte académica, esta investigación permitió seguir aportando conocimiento a la ciencia y explorando el efecto de mineralizadores en la fabricación de cemento, así como también, dar continuidad a una tesis de maestría donde se determinó que la fluorita en 0.5% ofrece beneficios en el proceso de clinkerización, y que fue un punto de partida para estudiar el efecto de esa fluorita pero ahora, en presencia de yeso.

Desde el campo industrial, Cementos Argos pone de manifiesto su interés por la investigación apoyando éste tipo de investigaciones y le apunta a la capacidad de trasladar luego al desarrollo de productos reales capaces de proporcionar una alternativa a la tradicional fabricación de cemento.

Cementos Argos S.A está interesado en implementar este tipo de materiales a la clinkerización para lograr mejoras en sus procesos desde el punto de vista ambiental (disminución de CO_2 , SO_x , NO_x), productivo (incremento en la producción) y económico (disminución consumo de combustible).

Este estudio se hace inicialmente a escala de laboratorio para tener control de las variables de proceso e implementarlo en un futuro a sus plantas de cemento.

2. ESTADO DEL ARTE

El Cemento Portland se obtiene por la pulverización del clínker con la adición de una o más formas de sulfato de calcio. Se admite la adición de otros productos siempre que su inclusión no afecte las propiedades del cemento resultante [25].

El clínker es el resultado de la reacción entre la caliza y arcilla (principalmente) y otros materiales de similar composición y suficiente reactividad. Parte de estas materias primas (crudo o harina) se funden en el horno para producir la fase líquida encargada de facilitar la formación del clínker; como lo muestra la Figura 1 [25].



Figura 1. Proceso de clinkerización, imagen interna del horno [26].

La fase líquida (C_3A y C_4AF) requiere una elevada proporción de CaO para su formación, lo cual implica alto consumo calórico para la descarbonatación del $CaCO_3$ [24]. Aproximadamente a los $1450^\circ C$ se forman los silicatos de calcio (C_3S y C_2S), fases del clínker, responsables de las resistencias. [25]

La fase líquida formada por la fusión de los óxidos de hierro y de aluminio, favorece la formación de los silicatos cálcicos C_3S y C_2S . En cuanto al aporte a las resistencias mecánicas del cemento hidratado, es prácticamente despreciable. [23]

Christensen [4], presenta la influencia de la fase líquida sobre el proceso de clinkerización:

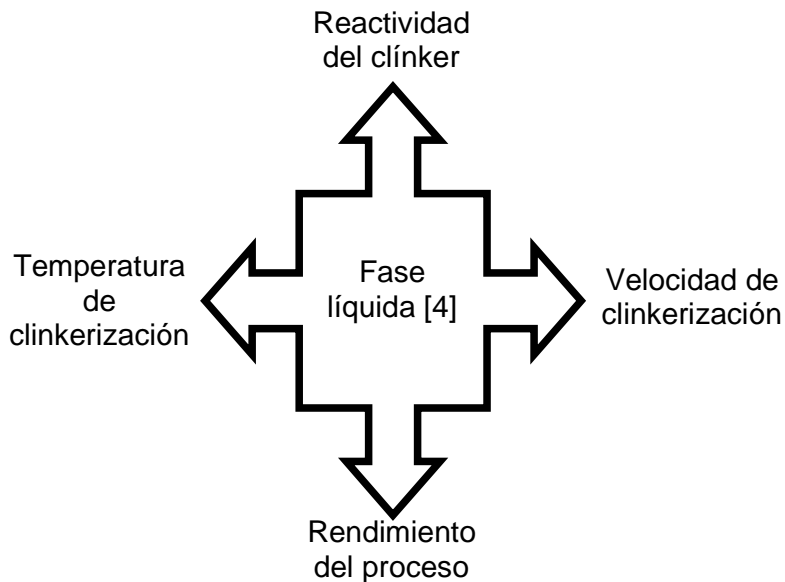
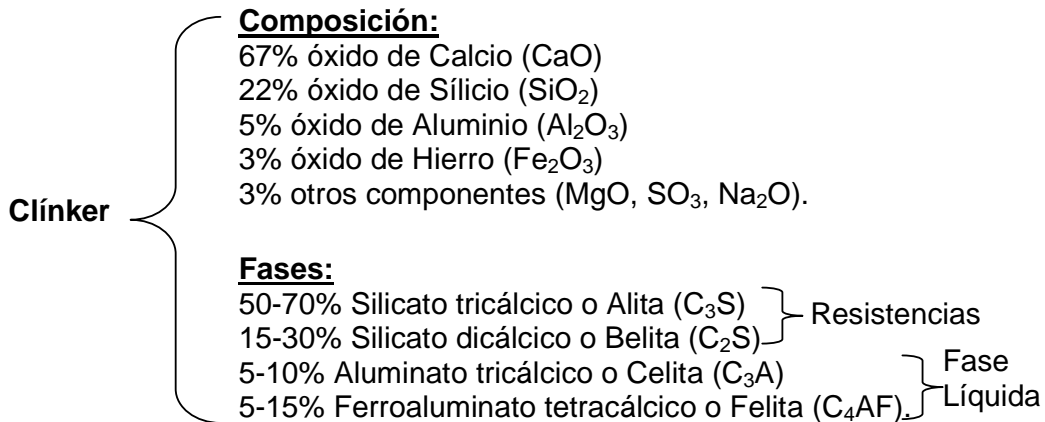


Figura 2. Influencia de la fase líquida sobre el proceso de clinkerización [4].

Una alternativa que a priori sería válida para ahorrar energía en la fabricación de cemento es la de sustituir total o parcialmente la “fase líquida” de tal forma que aumente la capacidad de difusión del óxido de calcio para su reacción con la sílice y formación de silicatos cálcicos y baje su temperatura de formación [23]. De allí se sabe, que la formación de los silicatos depende de la formación de la fase líquida. [24]

La cantidad de fase líquida tiene efecto sobre la velocidad de formación de alita (C_3S), encontrándose una relación lineal entre la cantidad de líquido fundido y la velocidad de formación de este silicato de calcio. [18]

El clínker está compuesto por óxidos que se combinan para formar cuatro fases principalmente: [25]



Es de interés el estudio de la formación de fases desde el punto de vista energético, para buscar soluciones que apunten a su mejoramiento. La Figura 3, muestra las diferentes zonas dentro del horno donde se da la formación de fases del clínker:

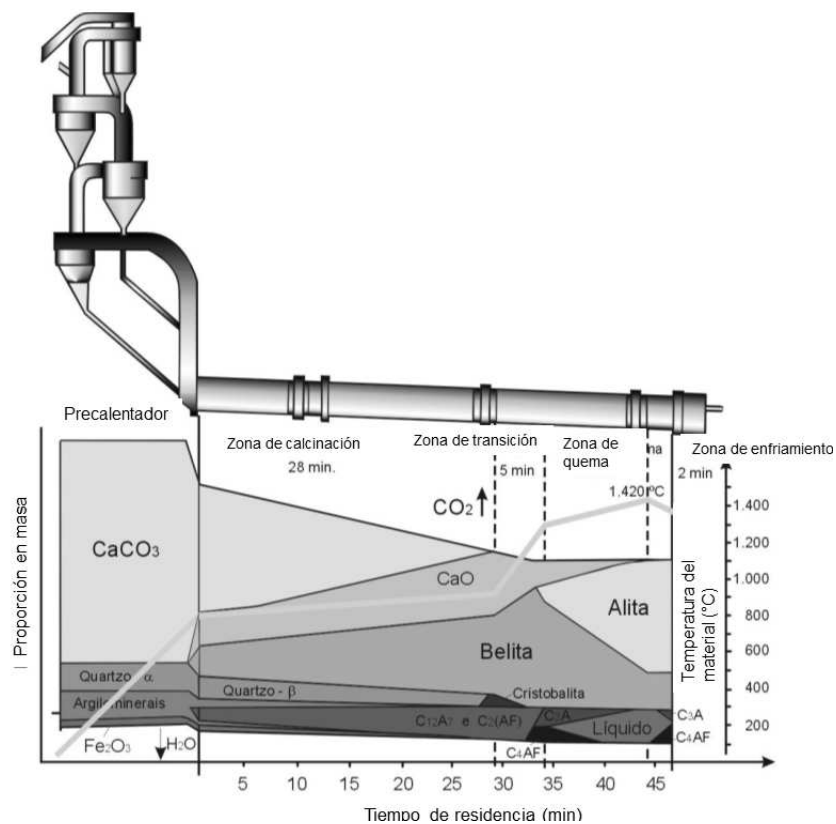


Figura 3. Tiempo de residencia en el horno (Adaptada) [34]

El clinker producido (Figura 4) se mezcla con pequeñas cantidades de sulfato de calcio y se pulveriza finamente para producir el cemento. [25]



Figura 4. Clinker: Producto de la etapa de clinkerización [26].

El cemento Pórtland (Figura 5) es un conglomerante hidráulico, que contiene yeso con el fin de regular el fraguado. Sus constituyentes deseables son C_3S y C_2S que aportan las resistencias mecánicas, sin embargo; un cemento a base de silicatos sería demasiado costoso (antieconómico). [24]



Figura 5. Cemento Portland: Producto de la etapa de Molienda [26].

En el proceso de fabricación de cemento, debido a las altas temperaturas a las que opera el horno se requiere gran cantidad de combustible. De allí se tiene que el costo del combustible utilizado en la etapa de clinkerización, representa alrededor del 40% del costo directo [11].

El consumo energético en la etapa de clinkerización se ha atacado desde diversos frentes:

- Control en la composición química de las materias primas.
- Control continuo del consumo específico de combustible.
- Eliminación de pegaduras y de la formación de costras y anillos.
- Mejora del aislamiento del horno.

- Mejoras en el control del horno.
- Aprovechamiento de los calores residuales
- En procesos de vía húmeda: optimización de las cadenas en los hornos como medio para aumentar la transferencia de calor.

Sin embargo; el empleo de mineralizadores conlleva a un mejoramiento global del proceso de clinkerización, reflejado en [28]:

- Facilidad de formación del silicato tricálcico en el clínker.
- Reducción considerablemente de la temperatura de clinkerización.
- Reducción de la temperatura de formación de la fase líquida.
- Aceleración de las reacciones.
- Mejor molturabilidad del clínker. Menor consumo energético en molinos.
- Disminución de emisiones.
- Desventaja: Sus elevados costos.

Algunas empresas productoras de cemento han investigado e introducido al proceso, compuestos mineralizadores logrando efectos positivos durante las reacciones de clinkerización, pues su uso puede reducir la temperatura cerca de 100°C y dar un ahorro energético de 2-3% [18]. A nivel de laboratorio, se evidencia una disminución cerca de 130°C en la temperatura de clinkerización con el uso de mineralizadores. [12]

Los fundentes y mineralizadores producen el mayor impacto determinando la composición (fases reactivas), la velocidad y la temperatura de formación de clínker. Los mineralizadores también influyen sobre las velocidades de reacción a temperaturas mucho más bajas que la de la formación de la fase líquida; por lo cual existe una relación directa entre el descenso de la viscosidad de la fase líquida y alguna propiedad específica de los iones mineralizadores, como por ejemplo su electronegatividad [21] [24]. La electronegatividad, como la capacidad de un átomo para atraer hacia él electrones cuando está químicamente combinado con otro átomo, hace que el electrón de enlace no sea compartido, sino transferido ocasionando un lugar libre en el metal que permite la adición de uno o más electrones en su estructura. El flúor que hace parte de los mineralizadores, tiene el valor máximo de electronegatividad (4) de la tabla periódica, lo que daría a pensar que atrae fácilmente el electrón de calcio proporcionando sitios disponibles en el calcio para la reacción.

La diferencia entre fundente o clínkerizador y mineralizador ha sido definida por algunos autores [2] [12], así:

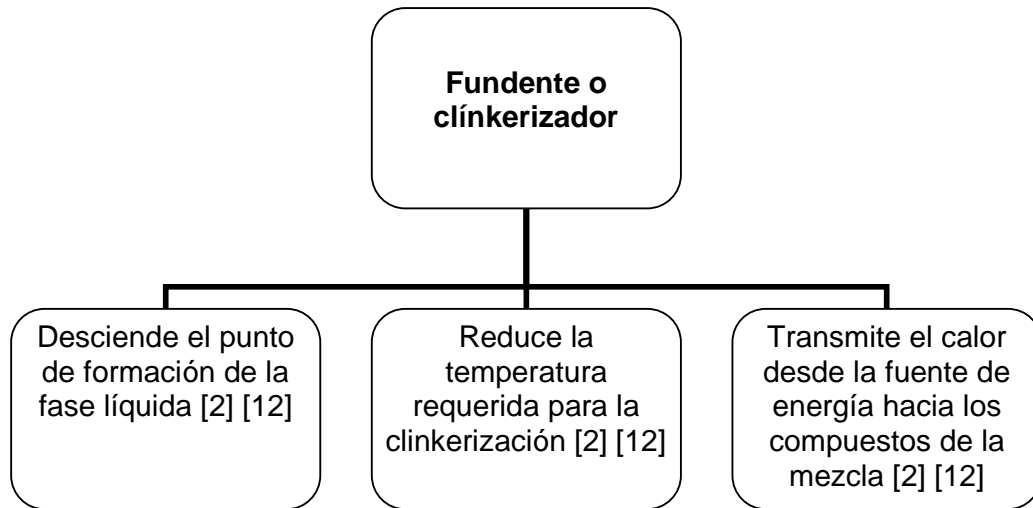


Figura 6. Definición de Fundente o clínkerizador [2] [12].

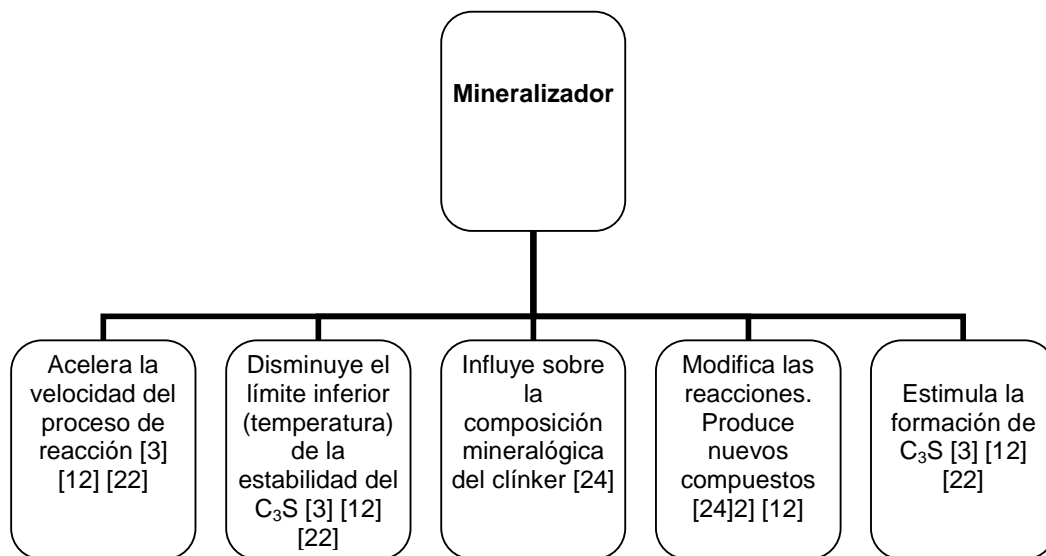


Figura 7. Definición de mineralizador [3] [12] [22] [24].

El fundente se caracteriza por ser un material con alta transferencia de calor, que funde a menor temperatura que el compuesto de interés, en este caso los silicatos cálcicos. Así, el mineralizador debe ser un material que actúe como un catalizador, pero participe de la reacción. Por otra parte, debe generar iones que hagan parte de los componentes del clínker (Ca^{++}) para promover la reacción.

El mineralizador puede ser un material que contiene azufre y en conjunto con otros mineralizadores que contienen flúor, cobre u óxido de zinc puede ser

adicionado a la materia prima. Esto ha sido reconocido a través de la combinación de componentes de flúor y azufre en el clínker en concentraciones al menos de 0,15% en peso de flúor y 1,5% en peso de azufre. [9]

Además de la anterior revisión bibliográfica, se hizo una revisión amplia y cuidadosa del tema de mineralizadores y fundentes y los resultados obtenidos por la inclusión de éstos al proceso de clinkerización, debido a que permite conocer los beneficios de cada uno de estos materiales y las condiciones de uso. La siguiente tabla presenta este resumen.

Tabla 1. Comparación de mineralizadores (Elaboración de la autora).

Mineralizador y/o clinkerizador	Resultados obtenidos
Titanio (Ti)	Baja la temperatura de clinkerización y la viscosidad del líquido mejorando la migración del CaO al SiO ₂ . [13]
Manganeso (Mn)	Bajan la temperatura de clinkerización y la viscosidad del líquido mejorando la migración del CaO al SiO ₂ . [13] El MgO desciende la viscosidad y la temperatura a la que se forma la fase líquida, aumenta la reactividad de los componentes de la mezcla, aumenta la velocidad de clinkerización entre 8 y 30%. [24]
Plata (Ag)	Baja la temperatura de clinkerización y la viscosidad del líquido mejorando la migración del CaO al SiO ₂ . [13]
Hierro (Fe)	Mejora la composición química, morfología y fases del clínker. [13] El Fe ₂ O ₃ puede formar fase líquida mejorando la migración del CaO y del SiO ₂ y beneficiar el clínker por la formación del C ₄ AF. [13]
Zinc (Zn)	Baja la temperatura de clinkerización y la viscosidad del líquido mejorando la migración del CaO al SiO ₂ . [13] Buen mineralizador. [15] Con ZnO se obtiene alita a baja temperatura (1150°C). La reactividad de la alita producida a temperaturas más bajas y las microestructuras del clínker permiten moler más fácil, lo que representa ahorro de energía eléctrica en los molinos de cemento. [18]
Cromo (Cr)	Buen mineralizador, pero perjudicial para la salud y el ambiente. [15] El Cr ₂ O ₃ Aumenta la velocidad de clinkerización entre 8 y 30%. [24]
Cobre (Cu)	Baja la temperatura de clinkerización y la viscosidad del líquido mejorando la migración del CaO al SiO ₂ . [13] 1% CuO en el clínker es un buen mineralizador. [15]
Óxido de magnesio (MgO)	Favorece las fases del silicato. [18] Aumenta la velocidad de clinkerización entre 8 y 30%. [24]
Óxido de fósforo (P ₂ O ₅)	Aumenta la velocidad de clinkerización entre 8 y 30%. [24]

Mineralizador y/o clinkerizador	Resultados obtenidos
Yeso fosfatado ($3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Disminuye la temperatura de clinkerización de 1470°C a 1200°C . Disminuye la CaO libre en el clinker hasta 0.4%. Aumenta la eficiencia de la planta en 25%. Mejora las propiedades del cemento. Preserva la estructura cristalina de las fases. Aumenta la vida útil del refractario. [17]
Sulfatos	Mejora las resistencias. Aumenta la capacidad de la planta. Disminuye la energía de molienda. Mejora la molturabilidad del clinker. Mejora las mezclas de cemento. Aumenta la actividad hidráulica. Disminuye el impacto ambiental. Bajo los costos de producción. Disminuye las temperaturas de formación de fases. [16] Las formas de sulfato se funden entre 1000 y 1200°C (menor temperatura).[10]
Fluoruro de sodio (NaF)	Mejora la cristalización a más baja temperatura. Aumenta la formación de alita. Baja la temperatura a 1300°C . Aumenta las resistencias. Alita con actividad hidráulica significativa. El NaF es más efectivo que el CaF_2 . [24]
Fluoruro de potasio (KF)	Mejora características físicas y mecánicas. Alita con actividad hidráulica significativa. Baja la temperatura a 1300°C . [14]
Fluoruro de magnesio (MgF_2)	Es el mejor en cuanto al ahorro energético en la clinkerización. [24]
Fluorosilicatos alcalinos y alcalinotérreos Na_2SiF_6 y MgSiF_6	Buenos resultados con adiciones entre el 0,2 y 0,3% de fluorosilicatos alcalinos. [24]

Mineralizador y/o clinkerizador	Resultados obtenidos
Cobre + Fluorita + Yeso	Con Cobre [0-3,49%], fluorita [0-0,74]% y yeso [0-2,64]% (porcentaje en peso), con una temperatura máxima de 1450°C, se tiene una CaO libre en el clinker (1,75%), cristales de alita hexagonales con una longitud de 30~40 µm y con 50% alita en el clinker. [13]
Fluoruros	<p>Baja la energía de molienda en aproximadamente 40%. Baja el consumo calórico de 15 a 30 Kcal/kg. Baja las emisiones de NOx de 35 a 60%. Aumenta las resistencias de 10 a 20%. Clinker más polvoriento, más fácil de moler. La alita se forma a 1300°C. Produce cristales de alita y belita más reactivos. [16] Aumenta la actividad hidráulica por la distorsión creada en la estructura por los elementos incorporados (SO₃, F, Al, etc) y por la estabilización de fases reactivas. [10]</p>
Fluorita (CaF ₂)	Buena influencia sobre la composición de las fases del líquido [18]
	Acelera la formación de silicatos entre 1200 y 1300 °C [18]
	Permite la formación de C ₃ S por debajo del intervalo normal. [18]
	Los mejores resultados son 0,5% de fluorita en la pasta entrando al horno. [8] [12]
	Reduce hasta en un 40% el consumo de combustible durante la clinkerización. [6] [7] [24]
	Mayor influencia sobre la composición de la fase líquida [6] [7]
	Acelera la formación del mineral de silicato entre 1200°C y 1300°C. [6] [7]
	Reduce la temperatura de descomposición del CaCO ₃ , por el aumento de la presión parcial del CO ₂ . [24]
	Varía las propiedades y la temperatura de formación de la fase líquida. [24]
	<p>Causa un efecto termodinámico de ampliación de la estabilidad de la alita. [24] Reduce la energía libre de Gibbs o potencial químico. [24]</p>

Mineralizador y/o clinkerizador	Resultados obtenidos
Fluorita (CaF ₂)	Desplaza la reacción a la derecha (hacia la formación de alita) por debajo de los 1250°C. [24]
	Facilita la reactividad del crudo. [22]
	En baja proporción (<0.3%) incrementa la presión parcial de CO ₂ de las fases carbonatadas. [22]
	Modifica las cinéticas de las reacciones durante la clinkerización. [22]
	Reduce la temperatura de formación del primer líquido, la viscosidad y la tensión superficial de la fase líquida del clinker. [22]
	Aumenta la velocidad de formación de la alita a temperaturas inferiores a 1250°C. [22]
	Disminuye la viscosidad, la tensión superficial del líquido, la temperatura en la cual se forma el líquido. Facilita el transporte del reactivo y permitir la formación de alita a temperaturas más bajas. Las características mecánicas se mejoran alrededor del 20% con 0.4% de CaF ₂ . La hidratación de cemento mineralizado se modifica por la presencia de flúor, así que el trabajo futuro se debe dirigir en esta dirección. [30]
	Acelera la calcinación y en consecuencia los procesos de reacción por debajo de 700°C. [24]
	Reduce levemente las resistencias. Baja la temperatura de clinkerización a 1300°C Alita con actividad hidráulica significativa [14]
	Alita a baja temperatura: 1250°C La reactividad de las alitas producidas en temperaturas más bajas y las microestructuras del clinker permiten moler más fácil, lo que representa ahorro de energía eléctrica en los molinos de cemento. [18]
	Desciende la viscosidad de la fase líquida. [24] Disminuye la temperatura a la que se forma la fase. [24] Aumenta la reactividad de los componentes de la mezcla. [24] Aumenta la velocidad de clinkerización entre 8 y 30% [24]

Mineralizador y/o clinkerizador	Resultados obtenidos
Yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Fundente y mineralizador muy efectivo [5]
	Disminuye alrededor de 100°C la temperatura de aparición del líquido. [5]
	Desventaja: estabiliza a la belita, evitando la formación de alita. [10]
	Ayuda como regulador de fraguado. [16]
	El clinker mineralizado con yeso, no requiere yeso en la molienda de cemento (ahorro de yeso). [16]
	Fundente muy positivo. [22]
	Disminuye la temperatura de formación de la fase líquida. [22]
	Altera las características físico-químicas del fundido. [22]
	Disminuye la viscosidad y tensión superficial de la fase líquida. [22]
	Reduce la viscosidad de la fase líquida incrementando la movilidad iónica. [1]

Cabe resaltar que estos son los resultados obtenidos por autores en sus condiciones de ensayo.

De la literatura se identifica que la fluorita y el yeso son materiales de gran interés para la clinkerización.

2.1 Beneficios de la fluorita

El contenido de fluorita en la harina entrando al horno, se supone entre un 0.03 y un 0.08%, pero pueden ocurrir concentraciones superiores al 0.5%. [31]

En algunos casos especiales se añade un 0.5 - 1.5% de espato flúor con el fin de mejorar la aptitud a la cocción del crudo. Esto se debe, a que actúa tanto como agente fundente que reduce la temperatura de formación de la fase líquida y así disminuye la temperatura de clinkerización, como agente mineralizador que acelera la formación de la alita a partir de la belita y de la cal libre. [31]

En cuanto a la temperatura de formación inicial de fase líquida se reduce en unos cientos de grados y la temperatura de clinkerización en 50 – 100°C con la adición de un 1 - 3% de CaF_2 . [31]

La Figura 8 muestra el efecto del CaF_2 sobre la velocidad de formación de la alita.

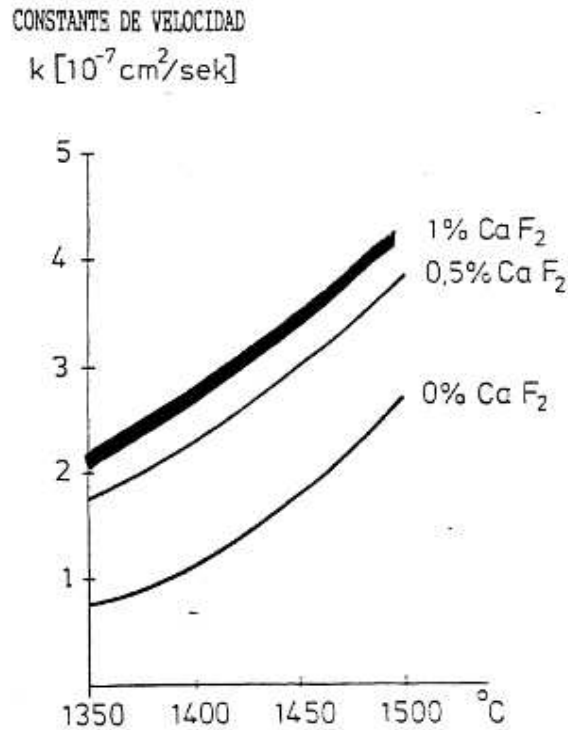


Figura 8. Efecto del CaF_2 sobre la velocidad de formación de la alita. [31]

Sin embargo, un alto contenido de fluoruro en el crudo puede tener desventajas, como por ejemplo un efecto nocivo en el revestimiento refractario que se deteriora a mayor velocidad y un efecto desactivador en los componentes principales del clínker, que da lugar a tiempos de fraguado más largos y resistencias iniciales reducidas, a causa de la formación de soluciones sólidas con el C_3S que desarrollan resistencias más bajas que el C_3S puro. [31]

El efecto neto del fluoruro de calcio se determina mediante el balance entre el aumento del contenido de C_3S y la disminución de sus propiedades cementantes, al estar impurificado por los fluoruros. Por esto, para evitar reducción de la resistencia inicial hay que mantener el contenido de fluoruro en el clínker por debajo del 0.5%. [31]

En cuanto a formación de fases, Gutt y Osborne identificaron dos fases silico-fluoro-cálcicas en la formación de C_3S utilizando fluorita: el $(\text{C}_2\text{S})_2.\text{CaF}_2$ y $(\text{C}_3\text{S})_3.\text{CaF}_2$. [24]

Así también, Tanaka y Colaboradores en un estudio de C-S-CaF_2 encontraron que $(\text{C}_{11}\text{S}_4).\text{CaF}_2$ se formaba sobre 1113°C , pero que a 1185°C este compuesto se fundía para formar C_3S y $\alpha'\text{C}_2\text{S}$ y un líquido.

En el proceso de cocción, también pueden aparecer como compuestos intermedios: $(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)_2\text{CaF}_2$ y $(3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)_3\text{CaF}_2$, los cuales se caracterizan por no tener propiedades cementantes. Por otra parte, se ha encontrado que el fluoruro de calcio promueve la descomposición del C_3S por debajo de $1250\text{ }^\circ\text{C}$ y, por tanto, es necesario un rápido enfriamiento del clínker, para que eso no tenga lugar. [31]

Thuan y colaboradores [42] afirman también que los iones de fluorita son incorporados en la estructura de la alita modificando las propiedades termodinámicas de sus fases. No hay muchos estudios del efecto de la fluorita a nivel estructural debido a que su bajo porcentaje de adición genera insuficiente resolución para las técnicas de caracterización (DRX, resonancia magnética nuclear, entre otras).

Por su parte, en presencia de fluoruros, el aluminato tricálcico (C_3A) no se forma y es reemplazado por el C_{12}A_7 , que al ser un compuesto menos rico en cal deja más CaO disponible para la formación del C_3S (C_{12}A_7 comparado con el C_3A tiene 9 CaO disponibles), pero que puede quedar como cal libre y, por tanto, el cemento puede tener problemas de estabilidad en volumen. [31]

Es así que para evaluar la capacidad de crudo o harina con mineralización, Palomo y Blanco usaron una dosificación de fluorita de 0,2% con el siguiente criterio: [21]

$$\frac{\% \text{CaCO}_3}{\% \text{CaF}_2} = 400$$

Finalmente, resultados preliminares referentes al comportamiento de la hidratación de cementos mineralizados con CaF_2 , muestran que la tasa de la hidratación es baja durante las primeras horas hasta un día, pero luego se acelera proporcionando una mayor resistencia a la compresión. [30]

2.2 Beneficios de la fluorita y el yeso

Con las investigaciones adelantadas hasta el momento acerca de los mineralizadores, se esperaría que al adicionar ambos minerales (fluorita y yeso), la formación de la alita ocurra a más baja temperatura y a una velocidad mucho mayor, incrementando las propiedades de resistencia del cemento.

Emanuelson y colaboradores afirman que el aumento en la actividad hidráulica del cemento, se debe a que se estabilizan a temperatura ambiente, fases mineralógicas más reactivas formadas a altas temperaturas y por la distorsión creada en la estructura por los elementos incorporados (SO_3^{-2} , F^- , Al^{+3} , etc.). [10]

Investigadores como Blanco y Vázquez encontraron que la actuación conjunta de fluorita y yeso sería capaz de sustituir parcialmente al C_3A y al C_4AF como fundentes en las reacciones de clinkerización obteniendo un gran ahorro energético. La presencia de SO_3 (o $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) y de CaF_2 también modifica la estabilidad termodinámica de las fases del clínker y provoca la formación de nuevas fases, lo que aporta al cemento diferentes propiedades que podrían resultar en el desarrollo de cementos diferenciados del tradicional [1]. Sin embargo; los autores no presentan cuantificación de resultados obtenidos ni contenidos de fluorita y yeso en el proceso.

Blanco en una de sus investigaciones sugiere una relación máxima $\frac{CaF_2}{CaSO_4 \cdot 2H_2O} = \frac{1}{3}$ evitando los efectos inestabilizantes del CaF_2 . [24]

Mineralizadores como la fluorita y el yeso mejoran la calidad del clínker que tiene alta cantidad de álcalis. Adicionando $CaF_2 + CaSO_4$ o $CaF_2 + BaSO_4$ y bajando el factor de saturación de cal (LSF), se puede también mejorar la calidad del clínker. [19]

La adición de anhidrita, yeso fosfatado y fluorita mejora la clinkerización, debido a que el yeso fosfatado es utilizado como fundente para bajar la temperatura del eutéctico, y el sulfato y la fluorita como sales fundidas que mejoran la estructura, composición y propiedades del clínker. [29]

La CaF_2 y el $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ en la clinkerización conducen a la formación de fluorellestadita ($3C_2S \cdot CaSO_4 \cdot CaF_2$). Por lo que estos mineralizadores son capaces de sustituir parcialmente el C_3A y C_4AF . [23]

El clínker blanco mineralizado se puede obtener a $1350^\circ C$ frente a $1550^\circ C$ sin mineralización. La sustitución parcial de los fundentes tradicionales Al_2O_3 y Fe_2O_3 por 1,5% de CaF_2 y 3,2% de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ da lugar a clínker blanco con bajos contenidos de aluminatos, pues a menor cantidad de aluminato, mayor mineralización (Fundente). [20]

Al comparar la capacidad calorífica de los fundentes convencionales (Al_2O_3 y Fe_2O_3) y los mineralizadores usados (CaF_2 y $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) a $1300^\circ C$, se tiene:

Tabla 2. Capacidad calorífica de fundentes. [43]

	Capacidad calorífica (cal/grado mol)
Al ₂ O ₃	35.98
Fe ₂ O ₃	49.78
CaF ₂	20.68
CaSO ₄ ·2H ₂ O	46.80

Este resultado muestra que los fundentes convencionales requieren mayor cantidad de calor para elevar un grado, la temperatura de un mol del mismo material; a diferencia de la fluorita y el yeso, que reflejan ahorro energético.

Aunque el alcance de ésta investigación fue a escala de laboratorio, algunas planta de Argos realizaron ensayos de mineralización del clínker con fluorita y yeso (con el acompañamiento de I&D procesos y tecnologías Argos); lo que permitió corroborar los resultados obtenidos (disminución de combustible, menores emisiones, ahorro económico, etc).

De acuerdo a lo revisado en la literatura, hay una buena evidencia de los beneficios que aportan los mineralizadores al proceso productivo del cemento; generando así, materiales cementantes que potencialmente representen una alternativa ambientalmente sostenible. No obstante, se identifican otros posibles temas a explorar como la mezcla de fundentes y mineralizadores, el tipo de sulfato adicionado como fundente, la incorporación de yeso para modificar o equilibrar el circuito de álcalis, el efecto de la mineralización en el calor de hidratación, la retracción química, el ataque a sulfatos, etc.

Esta revisión permitió también la selección de fluorita y yeso como mineralizadores debido a los resultados encontrados en cuanto a disminución de temperatura (combustibles), emisiones, costos, etc, De igual manera, su utilización se hace atractiva por ser minerales difundidos en la naturaleza, esperando bajar la temperatura de clinkerización a valores menores o iguales a los reportados en la literatura pero con inclusión de materiales de mayor disponibilidad que los reportados (para las condiciones de la presente investigación); sin dejar de lado la calidad del producto (contenido de sus fases, etc).

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de éste proyecto de investigación se hace caracterización de materias primas, producción de clínker con y sin mineralizadores; estableciendo la influencia de la fluorita y el yeso sobre la formación de las fases (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF), definiendo el efecto de estos mineralizadores sobre la velocidad de formación de fases (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF) y especificando la cantidad de fluorita y yeso necesaria para optimizar el proceso de clinkerización desde el punto de vista energético. Seguida de la caracterización del clínker obtenido por Microscopía óptica, DSC, DRX, etc, análisis de datos mediante diseños estadísticos y finalizando con conclusiones y recomendaciones.

El desarrollo de éste proyecto, se resumen en la siguiente figura.

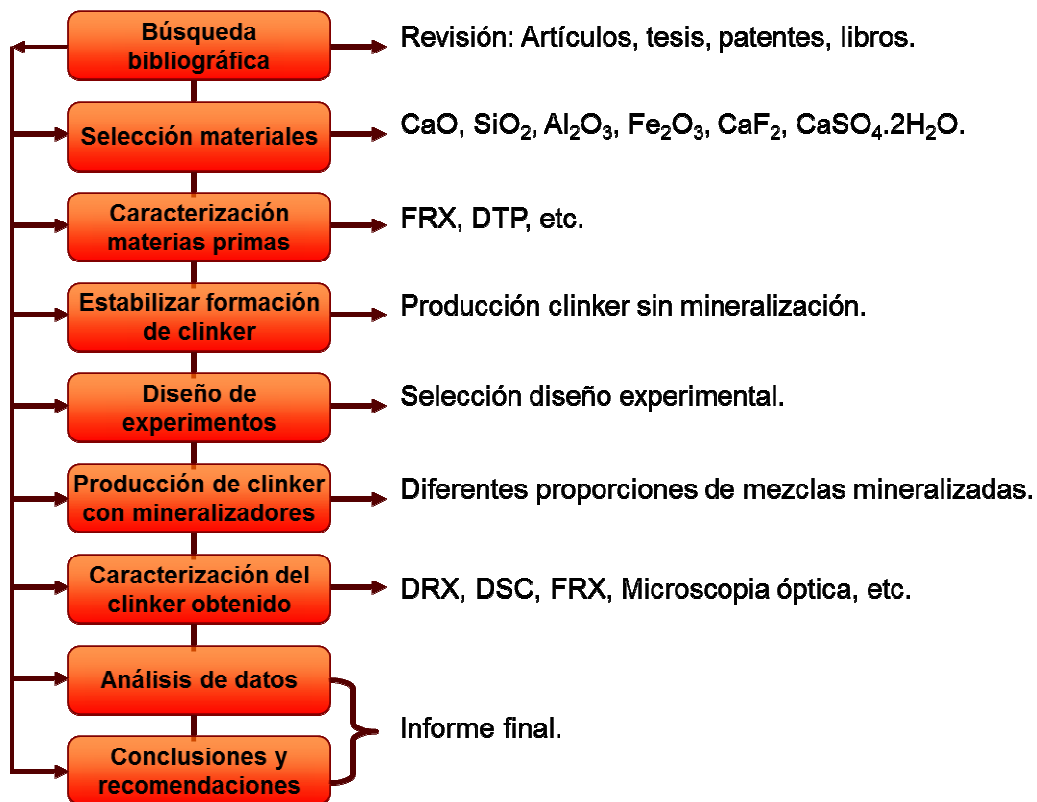


Figura 9. Diagrama metodología de trabajo.

3.1 MATERIALES

3.1.1 Óxidos puros (CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃).

Los óxidos (CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃) utilizados para la producción de clinker, son óxidos puros grado reactivo. Estos materiales fueron suministrados por Distrumédica Ltda.

3.1.2 Mineralizadores.

En cuanto a los mineralizadores, Cementos Argos actualmente dispone de CaF₂ y en el caso de CaSO₄.2H₂O éste hace parte de las materias primas en la molienda de cemento (controlador de fraguado), por lo que también se cuenta con su disponibilidad.

La fluorita (CaF₂) fue suministrada por Cementos Argos (planta Nare) y ésta procede de Mineral las Cuevas (México) debido a su alta pureza. La fluorita que se dispone en Colombia es a través de explotación artesanal lo que no garantiza por cantidad la demanda de la planta; el orden público y la baja pureza (alrededor del 50%); a diferencia de Mineral las Cuevas donde la pureza de la fluorita está aproximadamente en 80.99%.

El yeso (CaSO₄.2H₂O) fue suministrado por planta Nare, el cual procede de España. Se trabaja con yeso español por calidad, pureza y precio.

3.1.3 Agua.

Se utilizó agua desionizada para la formación de las pastillas o esferas de crudo que se van a clinkerizar.

3.1.4 Crisol de ladrillo refractario.

Se elaboró un crisol a partir de ladrillo refractario, de referencia ALMAG AF de Refratechnik.

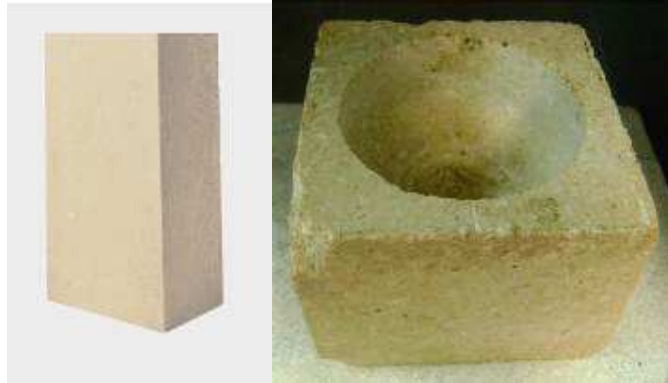


Figura 10. Crisol de ladrillo refractario.

Base de materia prima:

Magnesia Espinela – fundida

Análisis químico:

MgO: 85- 89%

Al₂O₃: 9 – 12%

CaO: 1%

SiO₂: 0.4%

Fe₂O₃: 0.5%

Características físicas:

Densidad: 2.95 – 3.10 g/cm³

Porosidad aparente: 13 - 15 %

El crisol tiene las siguientes características:

Diámetro Superior: 10 cm

Altura Superior: 7.5 cm

Diámetro Interno (útil): 7.5 cm

Altura Interna (útil): 4 cm

3.2 EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

3.2.1 Análisis Químico por Fluorescencia de rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X se efectuó a las materias primas y al clínker producido, como una técnica que permite conocer la composición química del material. Este análisis se llevó a cabo en el equipo del laboratorio de calidad de una planta de Cementos Argos (planta Cairo). Espectrómetro referencia ARL 9800 XP de Thermo que usa como técnicas de análisis la fluorescencia de rayos X (ver Figura 11).



Figura 11. Espectrómetro referencia ARL 9800 XP

3.2.2 Horno de alta temperatura

Para la producción de clínker se utilizó un horno de Carbolite modelo BLF 17/3 con temperatura máxima de 1700°C, voltaje 220V (ver Figura 12).



Figura 12. Horno de alta temperatura

3.2.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Los análisis de DRX se realizaron en el laboratorio Alpha S.A que cuenta con un equipo de referencia PANalytical X'Pert PRO MPD, con un barrido desde 15° a 70° grados, un detector de estado sólido llamado X'Celerator, un tamaño de paso de 0.016° y un tiempo de acumulación de más de 10.000 conteos en el pico principal para obtener un error estadístico de contaje menor al 1%. Estos ensayos permitieron identificar y cuantificar las fases cristalinas del clínker (ver Figura 13).



Figura 13. Equipo de Difracción de Rayos X.

3.2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los análisis Termogravimétricos se efectuaron en un equipo SDT Q600 en atmósfera inerte de N₂, con crisol de alúmina de 90 microlitros, velocidad de barrido de 20°/min y una rampa de temperatura de 0 a 1500°C (ver Figura 14).

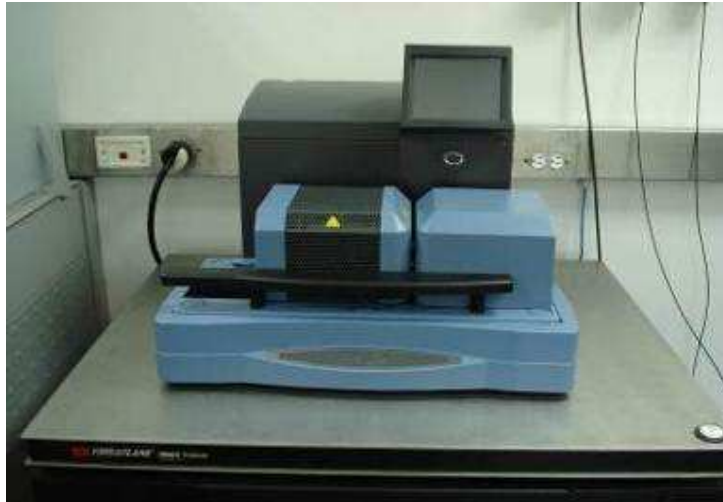


Figura 14. Equipo de Termogravimetría

A través de Termogravimetría (TG) se mide la variación de la masa de una muestra cuando se somete a una rampa de temperaturas en atmósfera controlada. La Termogravimetría se usa también con otras técnicas como el DTG o DSC.

La Termogravimetría Diferencial (DTG) mide la diferencia del cambio de masa entre la muestra y un material de referencia (térmica, física y químicamente inerte) en función del tiempo o de la temperatura.

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) mide la variación en el flujo de calor entre la muestra y la referencia cuando se somete a una rampa de temperatura; así como también, mide la potencia que hay que aportar o retirar del sistema para que muestra y referencia se mantengan a la misma temperatura. A través de esta técnica se puede identificar un proceso endotérmico o exotérmico.

Con esta técnica se buscó identificar las fases formadas y su temperatura de formación. Los resultados arrojados por esta técnica se comprobaron por otra técnica como DRX.

3.2.5 Homogenización

La homogeneización se realizó manualmente con una varilla de vidrio durante 5 minutos por cada 100 g de muestra (ver Figura 15).

La homogeneización tiene como objetivo buscar el máximo contacto entre las diferentes partículas, debido a que la homogeneidad de un crudo es condición indispensable para obtener un clínker de composición uniforme.



Figura 15. Homogeneización manual de la harina.

3.2.6 Distribución de tamaño de partícula (DTP)

Se hizo análisis de distribución de tamaño de partícula a la harina (alimento del horno). Para éste ensayo se empleó un Granulómetro Cilas modelo: 930E, Serie: 1056, rango: 0 a 400 micras, mono laser, medio de dispersión: IPA (alcohol Isopropilico), con medio dispersante Aire (ver Figura 16).



Figura 16. Granulómetro Cilas

Se efectuó este ensayo, para identificar las diferencias entre el material a utilizar y el material de planta, ya que se conoce que el tamaño de las partículas tiene efecto sobre la velocidad de las reacciones, es decir, el área superficial disponible para que se lleve a cabo el mecanismo de reacción.

3.2.7 Microscopio Óptico.

Por microscopía óptica se realizó el análisis cualitativo del clínker obtenido, con el fin de identificar las fases formadas. Se utilizó un Microscopio Petrográfico OLYMPUS MMQC-005, modelo BX41, No. Serie AX7474.

El análisis microscópico se hizo con luz reflejada. Para este ensayo se tomó clínker pasante malla de 4.75 mm y retenido en 4 mm. Con este material se elaboró una especie de pastilla en resina y peróxido para fijar el material y proseguir con la etapa de pulido. Inicialmente se lijó la pastilla sobre un papel de esmeril No. 300, seguido de un papel de esmeril No. 600 y finalmente con un papel de esmeril No. 1200. Se pulió la probeta con una cantidad de abrasivo (Alúmina de 1 micra, seguido de Alúmina de 0.5 micras). Se atacó la probeta para diferenciar sus fases. Como reactivo de ataque se usó Nital (ácido nítrico al 1% en alcohol isopropílico).



Figura 17. Microscopio Petrográfico.

3.2.8 Medición de CaO libre por método de etilenglicol.

Se realizó la medición de CaO libre como indicador del grado de clinkerización del material. Para la medición de la CaO libre se aplicó el procedimiento de disolución de la cal libre por la mezcla metanol:etilenglicol (1:2) a una temperatura de 80°C y en agitación constante. Después de filtrada, la solución se valoró con ácido clorhídrico 0.1 N usando indicador mixto verde de bromocresol - Rojo de Metilo, así como lo muestra la siguiente figura:



Figura 18. Montaje medición de CaO libre por titulación con etilenglicol.

3.2.9 Diseño de experimentos: Se realizó un plan estadístico para el desarrollo de las pruebas (clínker mineralizado), considerando las siguientes variables:

Tabla 3. Variables de entrada, niveles y variable de respuesta.

Variables entrada \ Niveles	-	0	+
Relación $\text{CaF}_2/\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2/15	1/3	8/15
Mineralizador (CaF_2) (%)	0.25	0.50	0.75
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	1250	1300	1350
Variable de respuesta	CaO libre		

Se trabajó con el Diseño Box–Behnken, debido a que es un modelo que se ajusta al comportamiento de 3 factores con 3 niveles y permite obtener resultados significativos con la menor cantidad de ensayos. La variable de respuesta es la cal libre en el clínker producido. La medición de CaO libre permite controlar el grado de sinterización del clínker y el grado de expansión del cemento que con éste se fabrique.

Los ensayos de sinterización se hicieron teniendo en cuenta realizarlos aleatoriamente, con el fin de disminuir el ruido en el experimento.

La siguiente tabla muestra la matriz de ensayos:

Tabla 4. Matriz de ensayos de acuerdo al diseño Box–Behnken [27].

Ensayo	Relación CaF ₂ / CaSO ₄ ·2H ₂ O	Mineralizador (CaF ₂) %	Temperatura (°C)
1	2/15	0,25	1300
2	2/15	0,75	1300
3	8/15	0,25	1300
4	8/15	0,75	1300
5	2/15	0,50	1250
6	2/15	0,50	1350
7	8/15	0,50	1250
8	8/15	0,50	1300
9	1/3	0,25	1250
10	1/3	0,25	1350
11	1/3	0,75	1250
12	1/3	0,75	1350
13	1/3	0,50	1300
14	1/3	0,50	1300
15	1/3	0,50	1300
Central 1	1/3	0,50	1300
Central 2	1/3	0,50	1300
Central 3	1/3	0,50	1300

En el Diseño Box–Behnken las combinaciones de tratamientos se encuentran en los puntos medios de los bordes (1, 2, 3,...15) y en el centro del cubo (Central 1, Central 2, Central 3). Ésta matriz se resume de forma general en la siguiente figura:

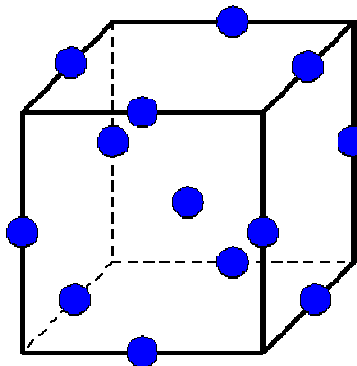


Figura 19. Diseño Box–Behnken de tres factores [38].

Para el análisis y modelamiento del diseño de experimentos Box-Behnken, se utilizó R como un lenguaje de programación para optimizar las variables del proceso. Los experimentos Box-Behnken fueron analizados por regresión múltiple y se presentan en el capítulo de resultados.

3.3 Producción de clinker

3.3.1 Formulación de la harina: De los cuatro óxidos fundamentales, el CaO tiene carácter básico; los otros tres poseen comportamiento ácido. Debido a ello, en el proceso de formación del clinker, las materias primas, formarán compuestos de calcio. Éstos compuestos son silicatos de calcio, aluminatos de calcio y ferroaluminatos de calcio. [39]

El CaO por consiguiente, satura hasta un cierto límite los componentes ácidos (receptores de cal) y para que dicha saturación tenga lugar, las cantidades de los cuatro componentes han de cumplir una serie de relaciones denominadas módulos (silíceo, de fundentes, etc), con los cuales se dosifican, generalmente, las materias primas. [39]

La formulación de la harina se hizo de acuerdo al factor de saturación de cal (FSC), módulo de sílice (MS) y módulo de alúmina (MA) recomendados por Cement Performance International (CPI) [36]; así como las fórmulas de Bogue, que permitieron obtener la siguiente mezcla:

Tabla 5. Formulación de la harina, módulos y Bogue.

Composición química de la mezcla	
• CaO (%)	68.45
• SiO ₂ (%)	22.56
• Al ₂ O ₃ (%)	5.52
• Fe ₂ O ₃ (%)	3.47
	100.00

LSF	95.18
MS	2.51
MA	1.59
	Bogue
C ₃ S	65.15
C ₂ S	15.52
C ₃ A	8.76
C ₄ AF	10.56

Se efectuaron pruebas iniciales de producción de clinker sin mineralizadores, para garantizar la producción de clinker bajo las especificaciones deseadas y para tener un referente frente al clinker mineralizado; según las siguientes formulaciones:

Tabla 6. Formulaciones referencia.

	Harina (Óxidos) (g)	Temperatura (°C)
Referencias	100.00	1450
	100.00	1350
	100.00	1300
	100.00	1250
Harina Planta	100.00	1450

3.3.2 Formación de esferas: Para cada ensayo se tiene como base 100 gramos de harina, con adición (no sustitución) de mineralizador (fluorita y yeso).

La mezcla se homogeneizó de acuerdo al procedimiento mencionado anteriormente y se procedió con la formación (con agua desionizada) de esferas de 2.5 cm de diámetro para clínkerizar, así como se muestra en la siguiente figura.



Figura 20. Esferas de harina para clínkerizar.

El objetivo de formar esferas para la clínkerización, fue buscar más contacto entre las partículas lo que se traduce en mayor grado de reacción entre ellas.

3.3.3 Clínkerización: Se utilizó un crisol de ladrillo refractario para el proceso de clínkerización (ver Figura 21).



Figura 21. Crisol con esferas de harina antes de la clinkerización.

La rampa de calentamiento programada en el horno, se presenta en la Figura 22. La tasa de calentamiento para todos los ensayos fue la misma; sólo dependiendo de la temperatura máxima a clínkerizar (1450°C, 1350°C, 1300°C, 1250°C), el tiempo de residencia para ésta era siem pre 40 minutos.

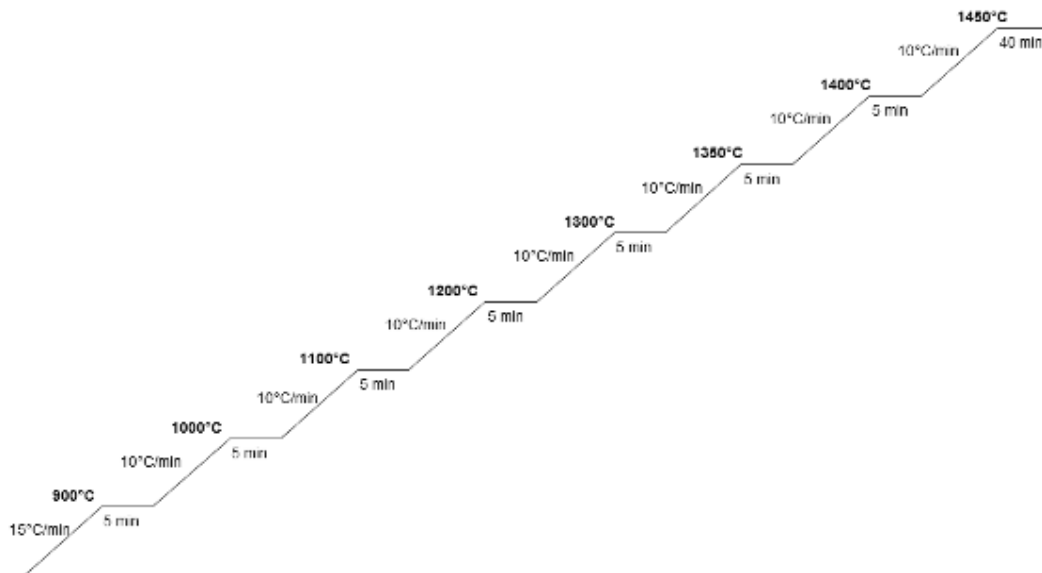


Figura 22. Curva de calentamiento en el horno.

Cuando se cumplió la curva de calentamiento para el ensayo, se bajó inmediatamente el crisol con el material para entrar al proceso de enfriamiento, así como lo muestra la siguiente figura:

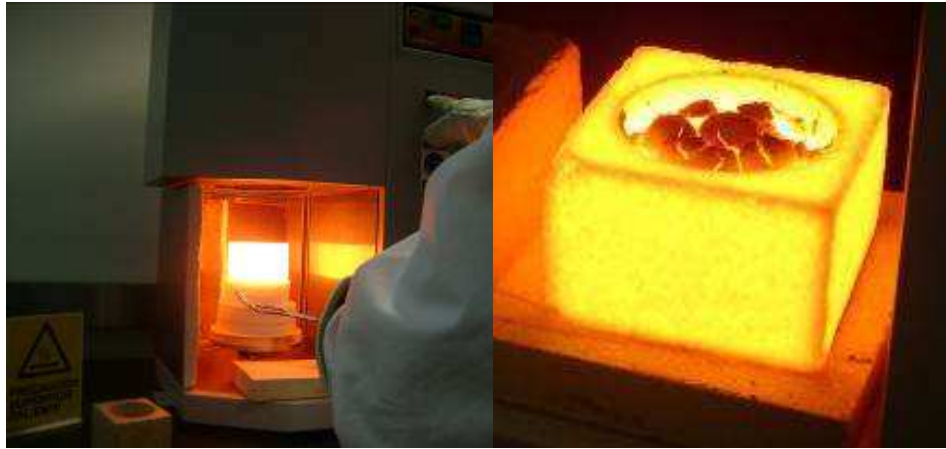


Figura 23. Material clinkerizado.

3.3.4 Enfriamiento: El clínker se enfrió inmediatamente después de sacado del horno con el fin de fijar las fases formadas.

Para este procedimiento se empleó aire del compresor a 5 psi durante 10 minutos; logrando una temperatura final en el material de 40°C aproximadamente.



Figura 24. Enfriamiento del clínker.

4. RESULTADOS

4.1 Caracterización de materias primas

La caracterización de los materiales se hizo por FRX y DTP, con el objetivo de determinar su composición química y su granulometría y asegurar que cumpla con las especificaciones necesarias para el desarrollo del estudio.

4.1.1 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

El análisis químico por FRX se realizó a los óxidos de calcio, silicio, aluminio, hierro, y a la fluorita y el yeso. La siguiente tabla presenta sus características químicas:

Tabla 7. Análisis químico de las materias primas.

ÓXIDO	Unidad	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	CaF ₂	CaSO ₄ ·2H ₂ O
SiO ₂	%	-	-	98.65	-	4.75	1.58
Al ₂ O ₃	%	-	93.80	0.03	-	0.42	0.57
Fe ₂ O ₃	%	93.37	-	0.05	-	0.10	0.18
CaO	%	-	0.21	0.39	85.81	43.50	33.50
MgO	%	-	-	-	0.00	-	0.20
SO ₃	%	-	0.32	-	0.82	0.05	42.10
F	%	-	-	-	-	47.80	-
Na ₂ O	%	-	0.02	-	-	-	-
K ₂ O	%	-	-	0.08	-	0.14	0.08
MnO	%	-	0.01	0.01	0.00	-	0.01
P ₂ O ₅	%	-	-	-	0.05	0.18	0.05
Sr	%	-	-	-	-	-	0.09
TiO ₂	%	-	0.01	0.04	-	0.14	0.01
Cr ₂ O ₃	%	-	-	-	-	0.01	-
LO.I	%	0.25	5.81	0.76	12.33	3.91	22.30

Los óxidos utilizados en este proyecto son óxidos de alta pureza con pocos contaminantes; lo cual permite entender mejor el efecto de la fluorita y el yeso sobre la temperatura de clinkerización.

4.1.2 Distribución de tamaño de partícula (DTP)

Se realizó análisis de distribución de tamaño de partícula a la harina para identificar diferencias de distribución con la harina de planta.

Como se puede observar en la tabla 8 y la figura 25, la harina utilizada en estos ensayos tiene variaciones con respecto a la harina de la planta que presenta mayor cantidad de finos, pudiendo ésta última favorecer la velocidad de reacción (clinkerización). La distribución de tamaño de partícula de la harina de ésta investigación (óxidos puros) está sujeta a la entregada por el proveedor (laboratorio de producción).

Tabla 8. Contenido de partículas finas, medias y gruesas en las harinas.

	Harina Tesis	Harina Planta
< 3 micras	13.36%	21.34%
3 - 30 micras	63.45%	35.63%
> 30 micras	23.22%	43.02%

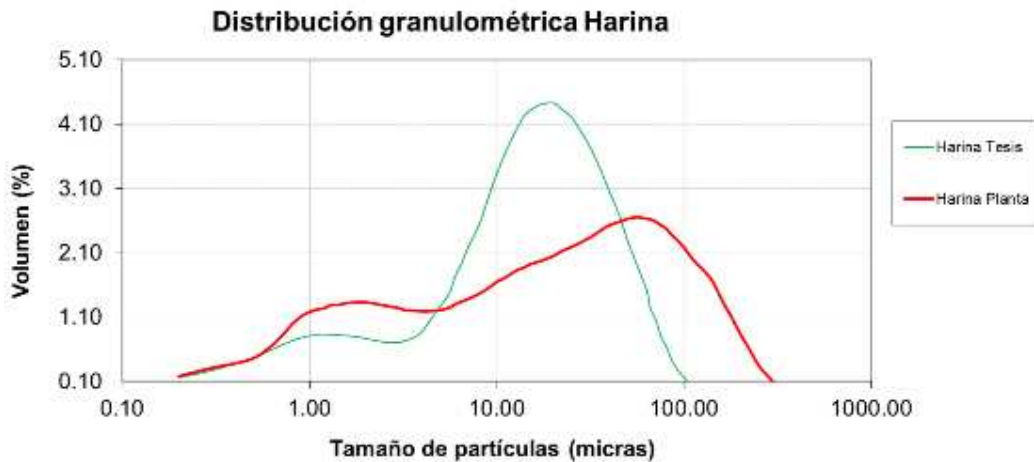


Figura 25. Curva de distribución de tamaño de partícula de la harina.

4.2 Caracterización del clinker producido

El clinker obtenido se analizó y caracterizó por FRX, DRX, DSC, Microscopía Óptica y la CaO libre por método del etilenglicol.

4.2.1 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

El análisis de FRX del clinker producido mostró similar composición que la harina debido a que se trabajó con óxidos puros y no se tiene influencia de

cenizas provenientes del carbón como en las plantas cementeras, ya que la quema se realizó en un horno eléctrico.

4.2.2 Medición de CaO libre en el clínker

Se determinó cuantitativamente la cal libre en el clínker con y sin presencia de mineralizadores, como una medida de la clinkerización. Se replicó la medición tres veces para cada formulación y se sacó un promedio.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

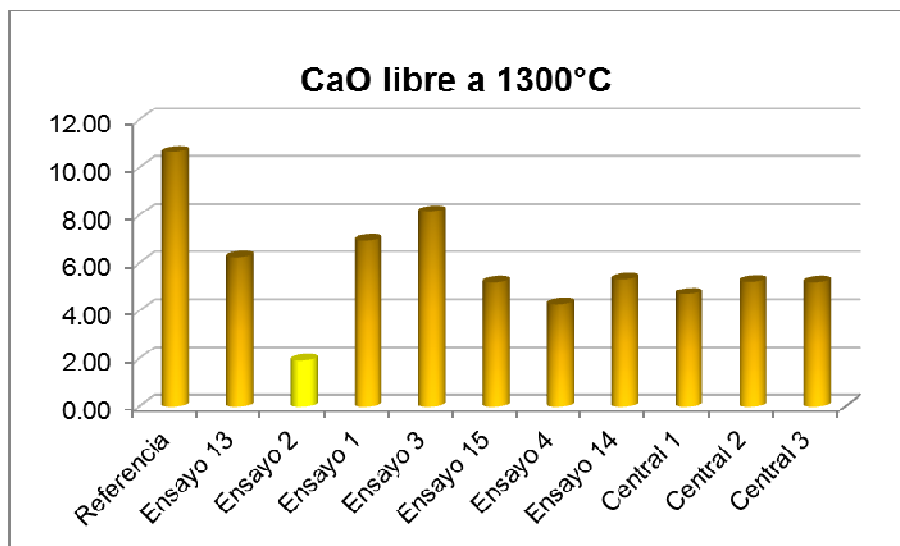
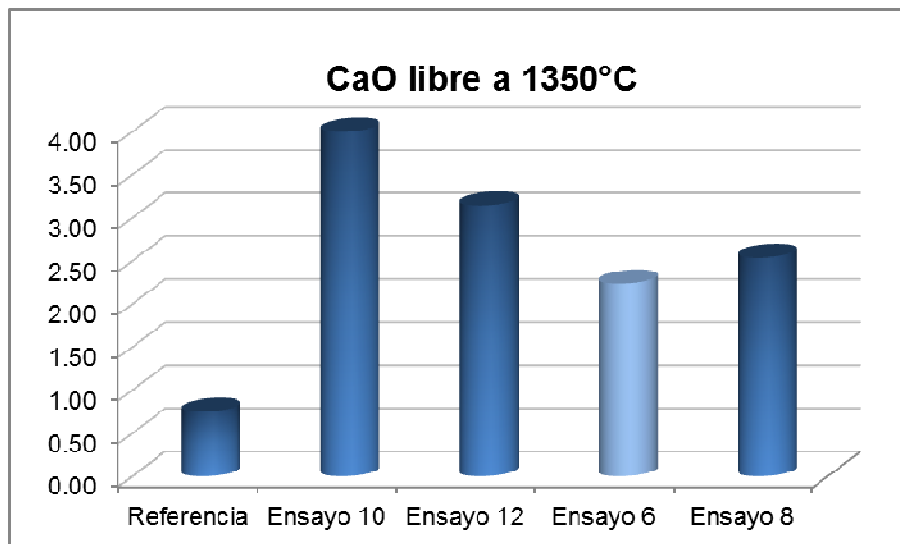
Tabla 9. CaO libre del clínker con y sin mineralización.

Ensayo	Relación CaF ₂ /CaSO ₄ ·2H ₂ O	Mineralizador (CaF ₂) %	Temperatura (°C)	CaO libre en clínker (%)
1	2/15	0,25	1300	6.95
2	2/15	0,75	1300	1.93
3	8/15	0,25	1300	8.15
4	8/15	0,75	1300	4.29
5	2/15	0,50	1250	5.42
6	2/15	0,50	1350	2.24
7	8/15	0,50	1250	8.28
8	8/15	0,50	1300	2.54
9	1/3	0,25	1250	10.39
10	1/3	0,25	1350	4.04
11	1/3	0,75	1250	5.49
12	1/3	0,75	1350	3.14
13	1/3	0,50	1300	6.24
14	1/3	0,50	1300	5.32
15	1/3	0,50	1300	5.20
Central 1	1/3	0.50	1300	4.70
Central 2	1/3	0.50	1300	5.22
Central 3	1/3	0.50	1300	5.20

	Harina (Óxidos) (g)	Temperatura (°C)	CaO libre en clínker (%)
Referencias	100.00	1450	0.49
	100.00	1350	0.75
	100.00	1300	10.65
	100.00	1250	12.54
Harina planta	100.00	1450	9.68

Agrupando los ensayos por temperatura se puede observar un efecto positivo de los mineralizadores en el contenido de CaO libre en el clínker. A 1300°C y 1250°C las formulaciones con mineralización tienen menor CaO libre que la muestra referencia, lo cual se traduce en una clinkerización más eficiente; esto con excepción de la muestra referencia a 1350°C que obtuvo menor CaO libre

al compararla con las mezclas con fluorita y yeso a esas mismas temperaturas. Una hipótesis a este comportamiento es que cuando se llega a 1350°C, los cristales se ven sometidos a sobrecocción, lo que conlleva a disolución de los mismos y por ende menor contenido de alita; esto también se corrobora por petrografía donde se identifican cristales con principio de canibalismo. Otra razón podría ser que a esa temperatura (1350°C) hay una limitante para la mineralización por una posible volatilización del flúor y descomposición de la fase.



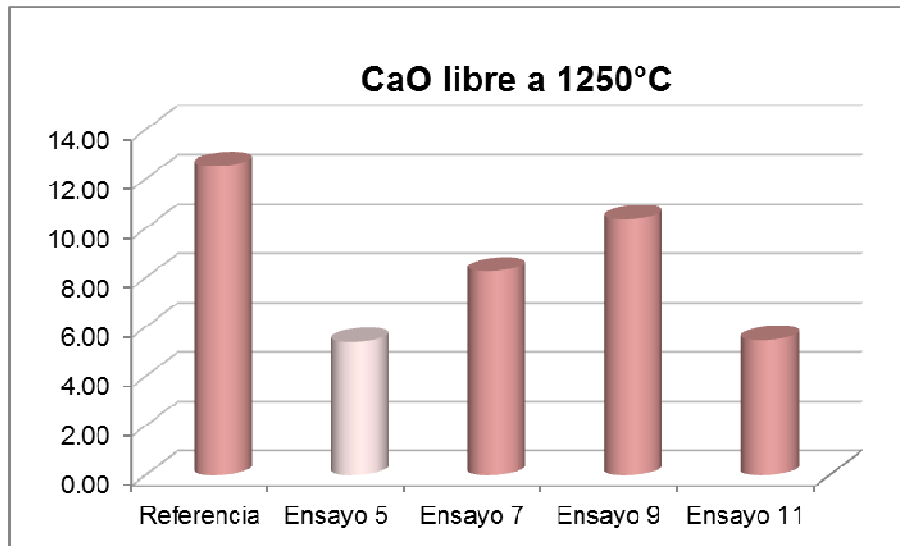


Figura 26. Selección de las formulaciones que lograron menor CaO libre en el clinker con mineralización.

Entre los ensayos se destaca la relación $\text{CaF}_2/\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de 2/15 en las tres mejores formulaciones 6, 2 y 5 (que obtuvieron la menor CaO libre):

Tabla 10. Mejores formulaciones con presencia de mineralizadores.

Ensayo	Relación $\text{CaF}_2/\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Mineralizador (CaF_2) %	Temperatura (°C)	CaO libre en clinker (%)
6	2/15	0,50	1350	2,24
2	2/15	0,75	1300	1,93
5	2/15	0,50	1250	5,42

4.2.3 Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis mineralógico por DRX se efectuó al clinker referencia y al clinker mineralizado que presentó ventajas significativas (menor cal libre), con el objetivo de conocer a través de Rietveld, su cristalinidad y fases presentes.

La siguiente tabla consolida la identificación y cuantificación de fases del clinker a 1350°C, 1300°C, 1250°C con y sin presencia de fluorita y yeso. Así como también el clinker (con óxidos puros) a 1450°C sin mineralización y un clinker producido con harina de planta a 1450°C.

Tabla 11. Análisis mineralógico del clínker con y sin mineralización (DRX).

Análisis Cualitativo y Cuantitativo de los clínkeres (% peso)								
	1450°C Planta	1450°C sin Mineralización	1350°C sin Mineralización	1350°C con mineralización Ensayo 6	1300°C sin Mineralización	1300°C con mineralización Ensayo 2	1250°C sin Mineralización	1250°C con mineralización Ensayo 5
C3S - Alita	58.20	43.06	55.00	44.70	37.60	48.20	29.20	39.90
C2S - Belita	21.54	37.51	24.10	36.50	41.80	32.10	49.40	36.10
C3A cúbico - Celita	3.57	4.67	5.10	3.30	-	2.40	-	1.80
C3A ortorrómbico- Celita	1.50	1.30	0.40	-	3.00	-	3.90	-
C4AF - Felita	10.72	12.04	14.20	13.90	9.20	15.30	5.70	16.80
CaO - Cal libre	3.71	-	0.40	0.44	2.35	-	6.20	0.36
MgO - Periclasa	-	-	0.41	0.52	0.61	0.37	0.64	0.48
K2SO4 - Sulfato de potasio	0.76	1.43	-	-	0.60	-	1.10	-
CaSO4.2H2O - Yeso	-	-	-	-	-	0.40	-	0.60
CaSO4.1/2H2O - Hemihidrato	-	-	0.40	-	1.20	-	1.30	-
CaSO4 - Anhidrita	-	-	-	-	-	0.52	-	-
Ca(OH)2 - Portlandita	-	-	-	0.72	3.70	0.60	2.60	2.40
11CaO.7Al2O3.CaF2 - Oxifluoruro de calcio y aluminio	-	-	-	-	-	-	-	1.50

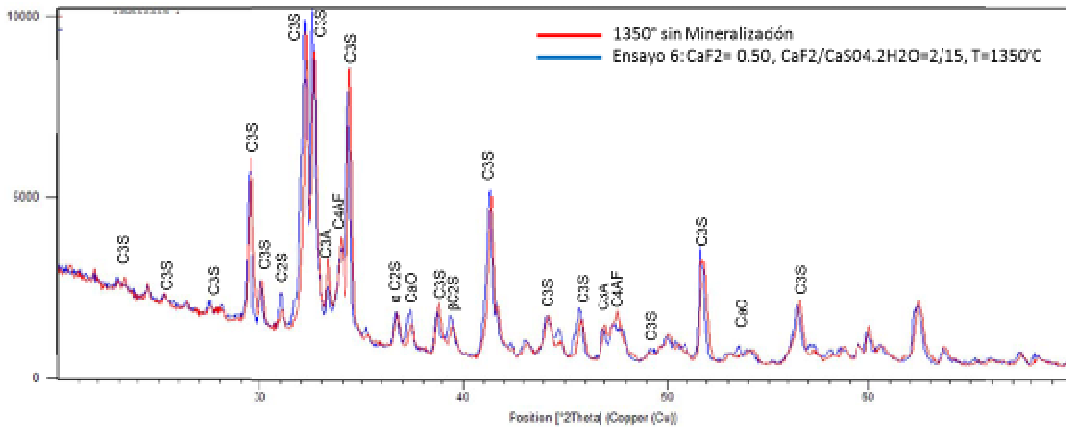


Figura 27. Difractograma a 1350°C con y sin mineralización.

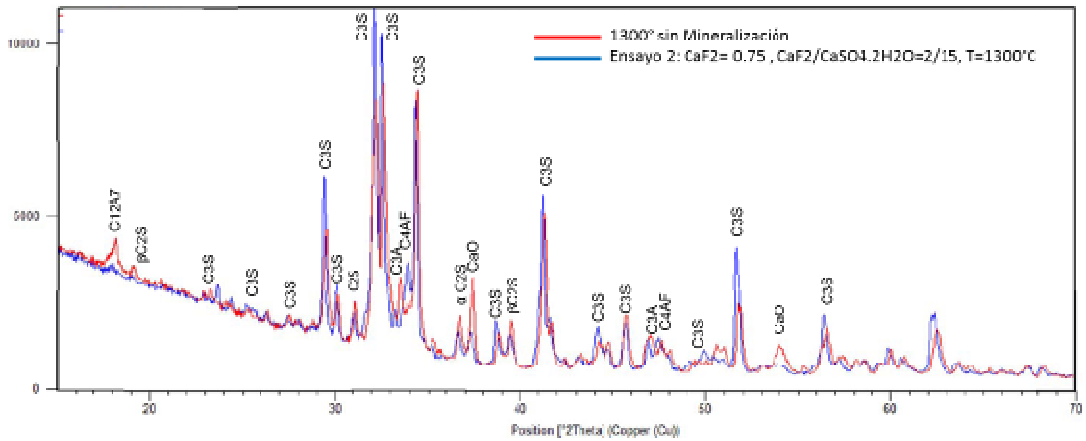


Figura 28. Difractograma a 1300°C con y sin mineralización.

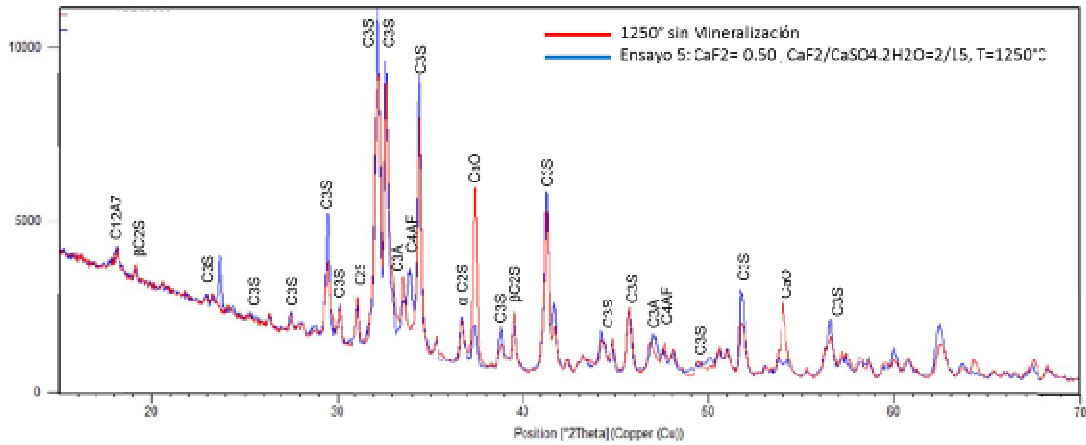


Figura 29. Difractograma a 1250°C con y sin mineralización.

La CaO libre del clínker mineralizado disminuye respecto al clínker sin fluorita y yeso, lo que refleja que los mineralizadores favorecen la clinkerización. Así también, se evidencia el efecto de los mineralizadores para obtener a menor temperatura (1350°C y 1300°C) un contenido de alita y belita ligeramente mayor al clínker convencional a 1450°C sin mineralización, lo que representa un ahorro de 100°C a 150°C, respectivamente.

4.2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido se realizó al clínker referencia y al clínker mineralizado con el fin de medir el flujo de calor (DSC) al someter el clínker a temperaturas entre la ambiente y 1500°C. El flujo de calor depende de la composición de la muestra y de la temperatura. Un cambio de flujo de calor en una temperatura específica identifica la presencia de un compuesto químico particular.

Las siguientes gráficas muestran que el clínker con incorporación de mineralizadores presentó clinkerización (formación C_3S y C_2S) a temperaturas inferiores. El efecto más marcado de los mineralizadores se presenta entre 1250°C y 1300°C. Así también, se identificaron procesos endotérmicos asociados a las fases formadas y las temperaturas donde se efectuaron las reacciones de clinkerización con y sin la presencia de mineralizadores.

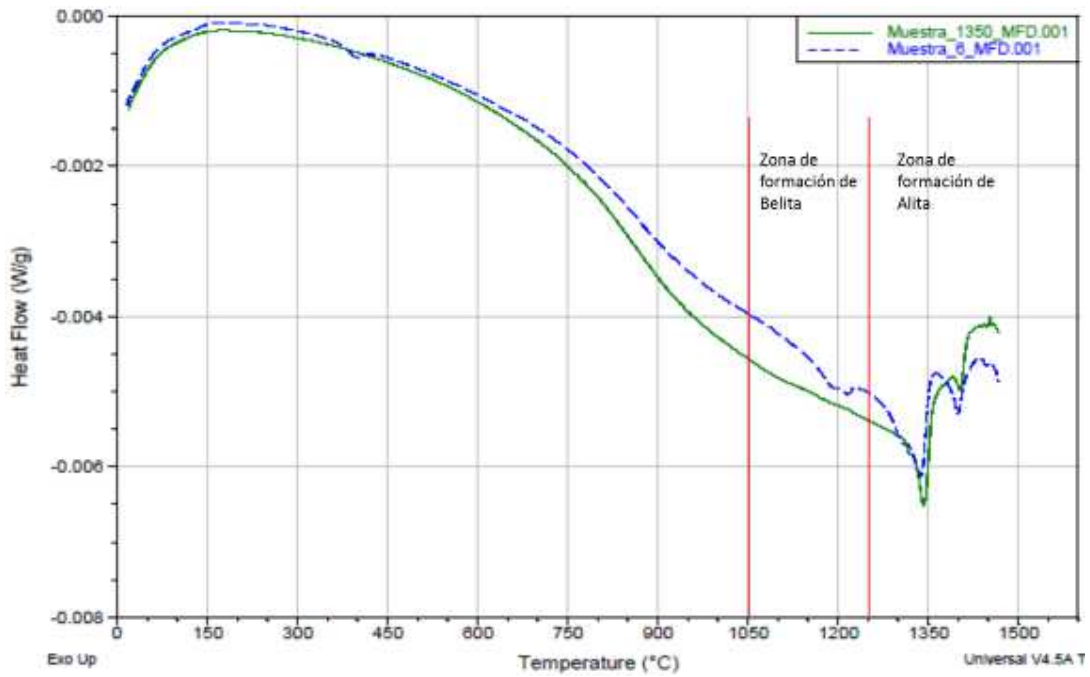


Figura 30. DSC a 1350°C con y sin mineralización.

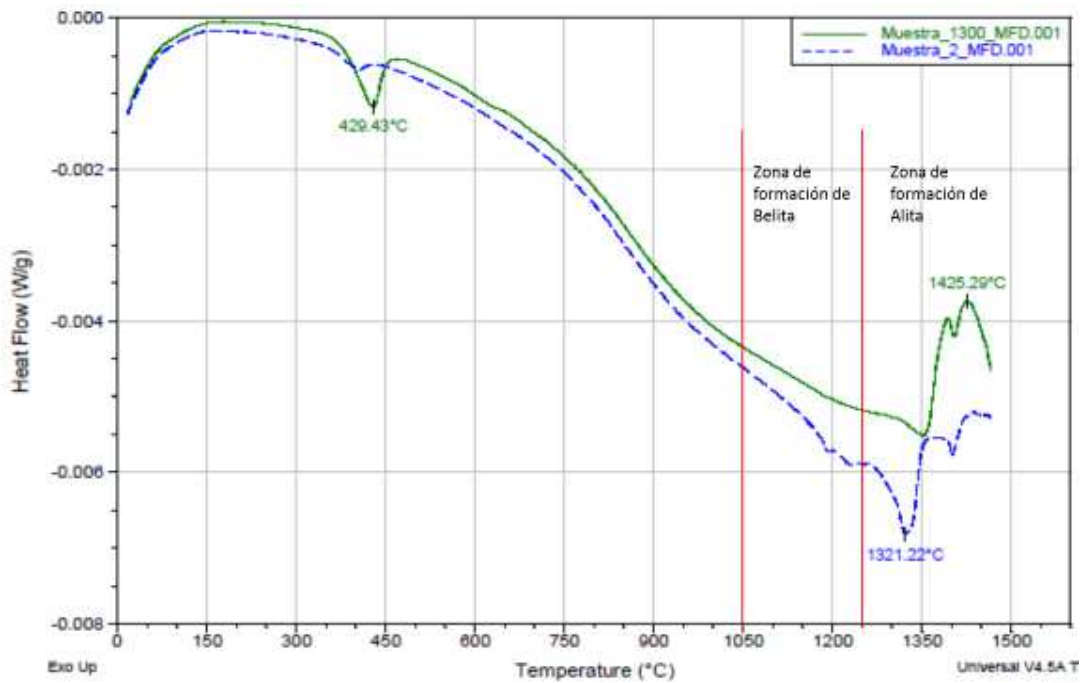


Figura 31. DSC a 1300°C con y sin mineralización.

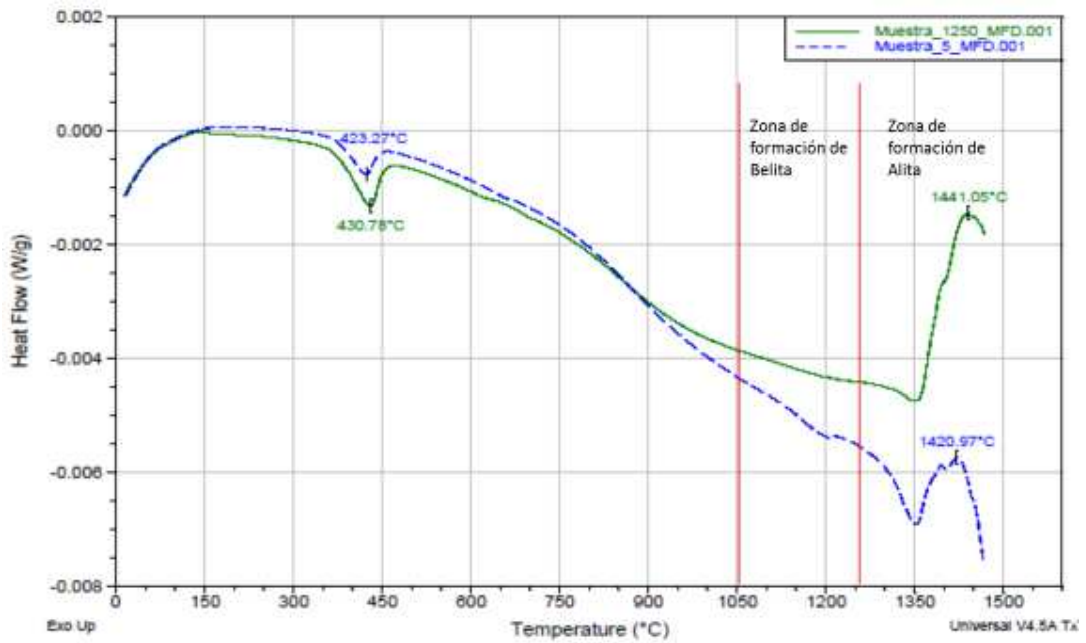


Figura 32. DSC a 1250°C con y sin mineralización.

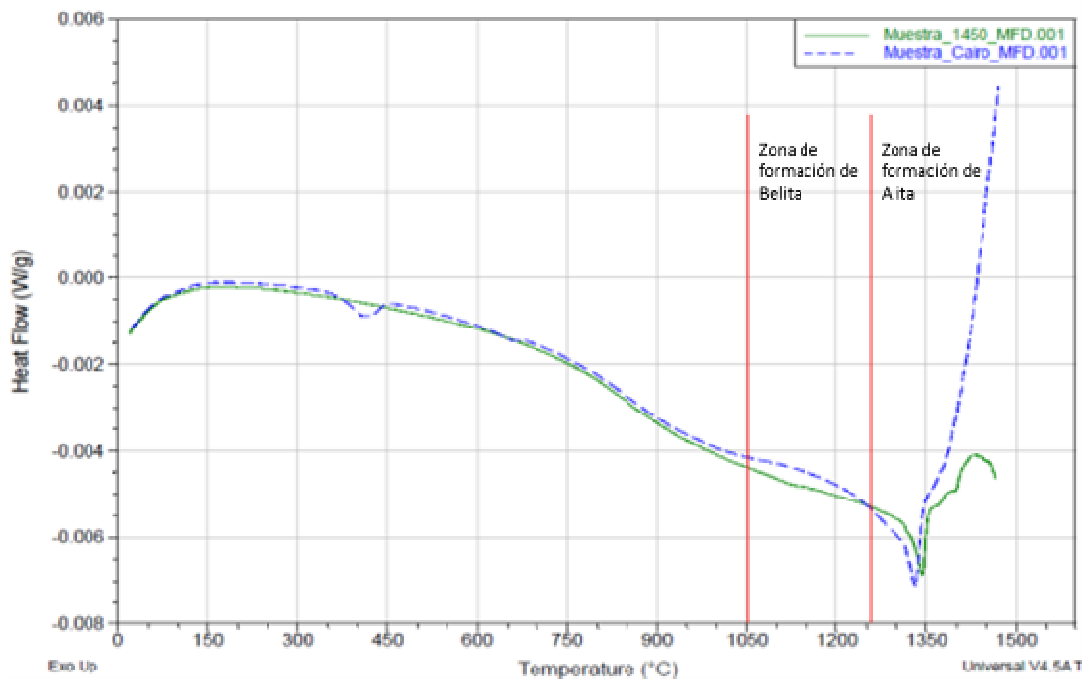


Figura 33. DSC a 1450°C con óxidos puros y harina de plantas in mineralización.

4.2.5 Microscopía Óptica (Petrografía)

La probeta del clínker atacada con Nital se observó al microscopio para identificar las fases formadas, la variación en el tamaño y formas de la alita, la belita, la fase líquida y la CaO libre; lo cual tiene influencia en la reactividad, en la molturabilidad y las resistencias. En la siguiente tabla se resumen las características observadas en el microscopio óptico.

Los tipos, formas y demás características de las fases del clínker, se referenciaron de Campbell [41].

Tabla 12. Caracterización cualitativa de la alita.

ALITA (C₃S)		Ensayo
Forma:	Equidimensional	2, 5, 6, 8, 12, C2, Ref 1350, Harina planta, Ref 1450
	Alargado	1, 3, 4, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, C1, C3,
Desarrollo Cristalino:	Idiomórfico	2, 6, 8, 10, 12, 13, Ref 1350, Harina planta, Ref 1450
	Subidiomórfico	1, 2, 4, 5, 10, 13, 15, C2
	Xenomórfico	1, 3, 5, 7, 9, 11, 14, C1, C3
Inclusiones Cristalinas	Belita	1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15, Ref 1350, C2, C3
	Cal Libre	1, 2, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14, Ref 1350, Harina planta, Ref 1450, C1,
	Otras	
Bordes	Definidos	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, Ref 1350, C1, C3, C2, Harina planta, Ref 1450
	Inicio de corrosión	
	Corroídos	

Tabla 13. Tamaño de la alita.

Muestra	Tamaño alita (µm)
Ref 1350°C	7.82
6	11.00
Ref 1300°C	<7.00
2	28.73
Ref 1250°C	<7.00
5	<7.00
Ref 1450°C	18.02
Planta 1450°C	24.30

Tabla 14. Caracterización cualitativa de la belita.

BELITA (C ₂ S)		Ensayo
Forma:	Redondeada:	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, Ref 1350, C2, C3, Harina planta, Ref 1450
	Digitada:	Ref 1350
	Dendrítica	
	Ameboide	
Tipo:	Lisa (Y)	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, Ref 1350, C2, C3, Harina planta,
	Estriada	(α): Ref 1350
		(α'): 2, 6, 10, 12, Harina planta, Ref 1350, Ref 1450
	Maclado	(β): 2, 6,
Distribución:	Dispersa	8, 12, 13
	Agrupaciones	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, Ref 1350, C2, C3, Harina planta, Ref 1450

Tabla 15. Caracterización cualitativa de la fase intersticial.

FASE INTERSTICIAL		Ensayo
Grado de Cristalización	Vítrea	7, 12
	Cristalina	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, Ref 1350, Ref 1250, Ref 1300, Harina planta, Ref 1450, C1, C2, C3
	Semicristalina	
Predomina:	C ₃ A	2, 6, 10,
	C ₄ AF	1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 11, 12, 13, 14, 15, Ref 1250, Ref 1300, Ref 1350, Harina planta, Ref 1450, C1, C2, C3

Tabla 16. Caracterización cualitativa de la Cal libre.

CaO LIBRE		Ensayo
Forma:	Redondeada:	2, 6, 12,
	Irregular:	1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15, Ref 1250, Ref 1300, Ref 1350, Harina planta, Ref 1450, C1, C2, C3,
Distribución:	Dispersa:	1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12
	Nidos:	2, 4, 5, 7, 10, 11, 13, 14, 15, Ref 1250, Ref 1300, Ref 1350, Harina planta, Ref 1450, C1, C2, C3

A continuación se presentan imágenes comparativas de las fases del clínker obtenido con y sin mineralización a la misma temperatura.

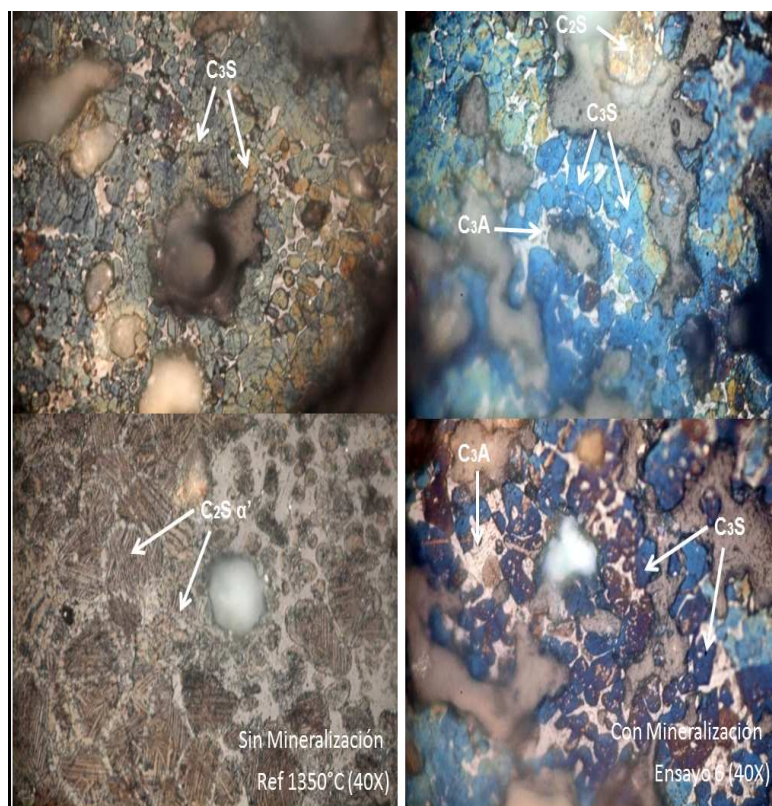


Figura 34. Comparación petrográfica de clínker mineralizado (Ensayo 6) y clínker sin mineralización (Ref 1350°C).

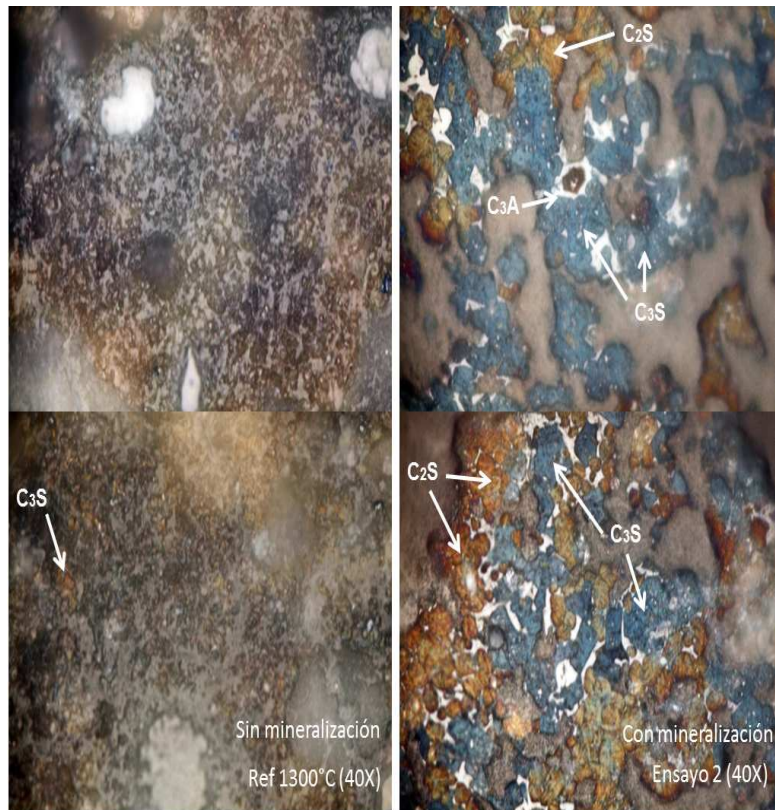


Figura 35. Comparación petrográfica de clínker mineralizado (Ensayo 2) y clínker sin mineralización (Ref 1300°C).

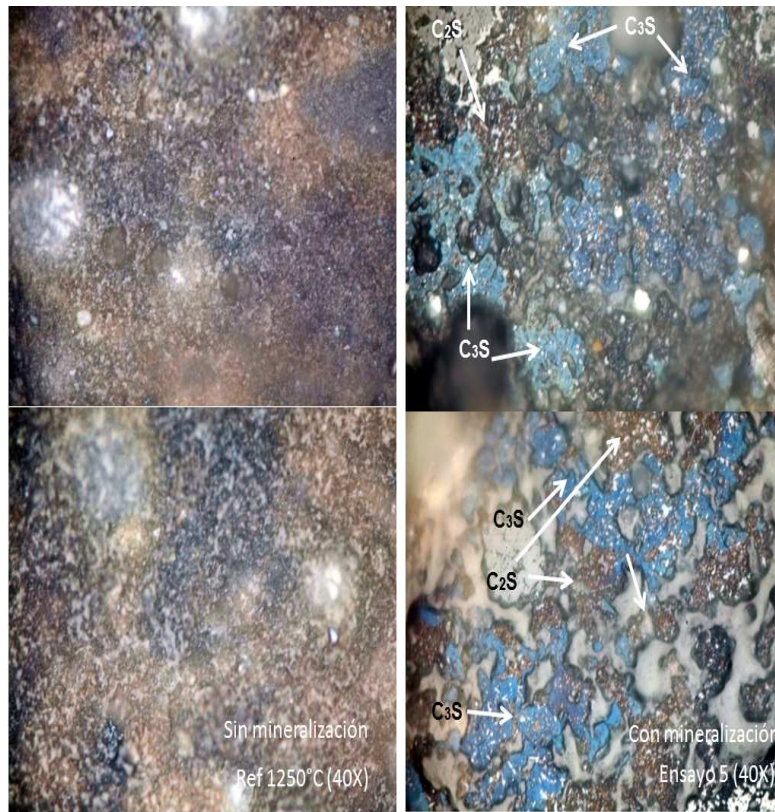


Figura 36. Comparación petrográfica de clínker mineralizado (Ensayo 5) y clínker sin mineralización (Ref 1250°C).

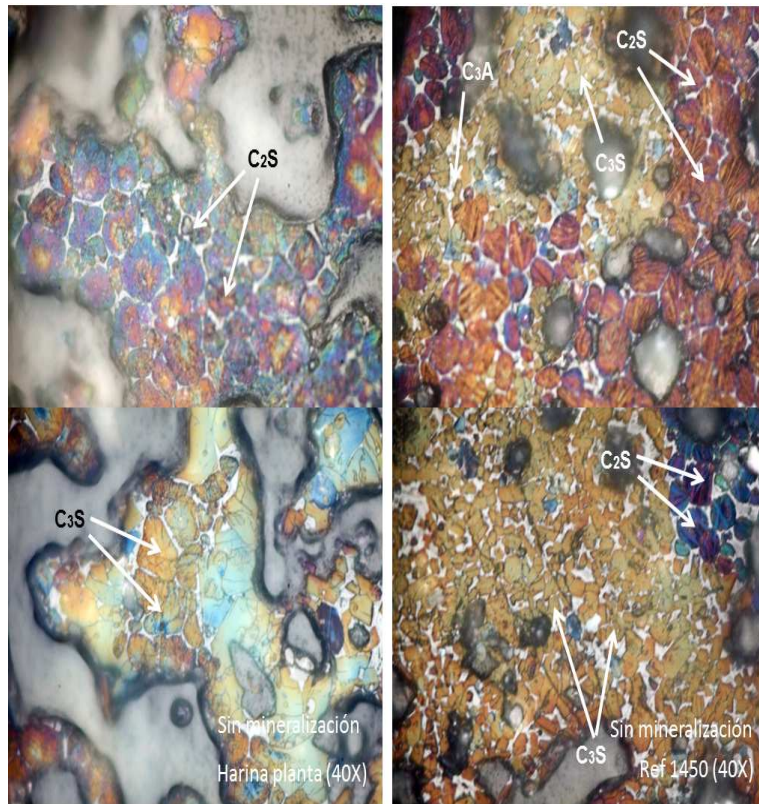


Figura 37. Comparación petrográfica de clínker sin mineralización con harina de planta y con harina de óxidos puros a 1450°C.

De aquí se puede observar la aparición de silicatos y aluminatos cálcicos a menor temperatura en el clínker mineralizado en comparación al clínker sin mineralización que requiere mayor sinterización para la formación de éstas fases.

La forma de la alita equidimensional e idiomórfica se ve favorecida por la relación $\text{CaF}_2/\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2/15$ y una temperatura mayor-igual a 1300°C (Ensayos 2 y 6).

Estos mineralizadores mejoran la reactividad del clínker al obtenerse fases de belita reactivas como la α' y la α a temperatura más bajas.

4.3 Modelo estadístico

Para el análisis y modelamiento del diseño de experimentos Box-Behnken, se utilizó R como un lenguaje de programación de fuente abierta que cuenta con paquetes estadísticos para optimizar las variables del proceso. Este software fue desarrollado por Robert Gentleman and Ross Ihaka. [44]

Los experimentos Box-Behnken fueron analizados por regresión múltiple, donde se obtuvieron los siguientes resultados.

Para la programación se codificaron las variables, así:

CaF₂/CaSO₄.2H₂O = A

CaF₂ = B

Temperatura = C

Cal libre = Y

Call:

lm(formula = Y ~ (A + B + C)^2)

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-3.0753	-0.3194	0.1568	0.2764	1.1268

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	93.2695	44.1483	2.1130	0.0583
A	70.7037	96.2141	0.7350	0.4778
B	-113.2733	62.6024	-1.8090	0.0978
C	-0.0648	0.0339	-1.9100	0.0825
A:B	5.8000	12.0098	0.4830	0.6386
A:C	-0.0546	0.0742	-0.7360	0.4769
B:C	0.0800	0.0480	1.6650	0.1240

Residual standard error: 1.201 on 11 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.8078,

Adjusted R-squared: 0.7029

F-statistic: 7.704 on 6 and 11 DF,

P-value: 0.001968

Analysis of Variance Table

Response: Y

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
A	1.0000	5.6448	5.6448	3.9136	0.0735
B	1.0000	26.9378	26.9378	18.6761	0.0012
C	1.0000	28.9745	28.9745	20.0881	0.0009
A:B	1.0000	0.3364	0.3364	0.2332	0.6386
A:C	1.0000	0.7821	0.7821	0.5422	0.4769
B:C	1.0000	4.0000	4.0000	2.7732	0.1240
Residuals	11.0000	15.8660	1.4424		

El modelo de regresión múltiple de los datos obtenidos en esta investigación, describe la relación entre la cal libre en el clínker y tres variables independientes (fluorita, yeso y temperatura). La ecuación del modelo ajustado es:

$$\begin{aligned}
 \text{Cal libre} = & 93.2695 + 70.7037 * \frac{\text{CaF}_2}{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} - 113.2733 * \text{CaF}_2 - 0.0648 * \text{T} + 5.8000 * \frac{\text{CaF}_2}{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} * \text{CaF}_2 \\
 & - 0.0546 * \frac{\text{CaF}_2}{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} * \text{T} + 0.0800 * \text{CaF}_2 * \text{T}
 \end{aligned}$$

El análisis de varianza muestra un P-value menor que 0.1 para $\text{CaF}_2/\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaF_2 y T, representando incidencia estadística de estas variables sobre la cal libre en el clínker, con un 90% de confianza. El R^2 refleja que el modelo se ajusta a los datos en un 80.78% (ecuación 2 orden).

También se generó curvas de contorno, para identificar la tendencia de las variables estudiadas. Los comportamientos obtenidos (Figura 38) muestran que el incremento de la fluorita y la temperatura, disminuyen la cal libre en el clínker. Mientras que la relación fluorita yeso en su menor nivel (2/15), favorece la clinkerización.

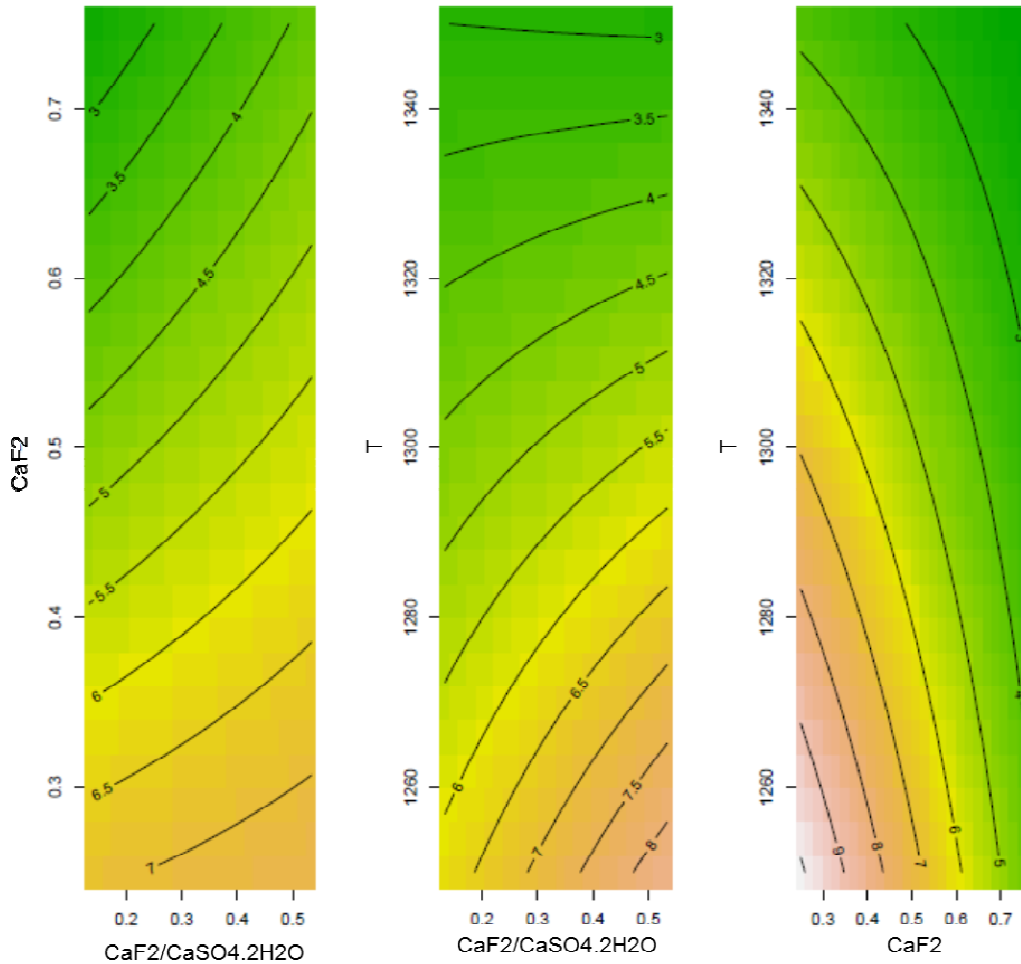


Figura 38. Curvas de contorno del efecto de la fluorita, el yeso y la temperatura sobre la cal libre del clinker.

Dentro de los intervalos estudiados, se observó un efecto importante entre la fluorita y el yeso sobre la CaO libre, mientras que la temperatura de clinkerización presenta un efecto comparativamente menor al de los mineralizadores. Estos resultados implican que es posible reducir temperaturas de clinkerización y por ende de consumo energético y de emisiones mediante el uso de fluorita y de yeso en la producción de clinker, lo que se traduce en eficiencia energética, económica y ambiental.

Los resultados obtenidos en la simulación, presentan el mismo comportamiento que los resultados obtenidos experimentalmente. A menor relación fluorita/yeso, a mayores adiciones de fluorita y a temperaturas más altas hay disminución de la cal libre en el clinker (zonas de color verde).

5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

El análisis del efecto conjunto de la fluorita y el yeso sobre el proceso de clinkerización, se enfocó en la disminución de la temperatura de clinkerización, la velocidad de formación de fases y la petrografía de los minerales del clínker (alita, belita, celita, felita y CaO libre) obtenidos.

5.1 Temperatura de clinkerización

A través de DRX, petrografía y titulación de cal libre, se observa la capacidad de la fluorita y el yeso como mineralizadores en la reducción de la temperatura de clinkerización.

La caracterización del clínker obtenido muestra disminución de la CaO libre de 50% y 41% en el clínker con mineralización (resultado promedio de ensayos) comparado con las producciones de clínker sin mineralizador a 1300°C y 1250°C respectivamente.

Al comparar la muestra clínkerizada a 1300°C (sin mineralización) con el ensayo 2 ($\text{CaF}_2/\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2/15$, temperatura = 1300°C, y fluorita = 0.75) se evidencia reducción de la CaO libre de 81% en el clínker mineralizado. Por otra parte, al comparar la muestra clínkerizada a 1250°C (sin mineralización) con el ensayo 5 ($\text{CaF}_2/\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2/15$, temperatura = 1250°C, y fluorita = 0.50) se evidencia reducción de la CaO libre de 56%. De aquí se puede inferir que la relación $\text{CaF}_2/\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2/15$ juega un papel importante en la disminución de la temperatura de clinkerización.

El clínker mineralizado (ensayo 2) se compara con un clínker convencional (1450°C) producido con óxidos puros y no con el clínker proveniente de la harina de planta ya que en este último se tiene mezcla de materiales y no óxidos puros que conllevan a temperaturas más altas de fusión. Ningún clínker con mineralización presenta CaO libre menor a la obtenida en el clínker convencional a 1450°C, sin embargo; no se podría afirmar que el CaO del clínker convencional haya reaccionado en su totalidad para formar alita; ya que puede tener un alto contenido de belita sin aún haber pasado a alita (por falta de sinterización). Esta hipótesis se puede evidenciar con los resultados de difracción de rayos X, que muestran en el clínker a 1450°C sin mineralización alto contenido de C_2S (Tabla 11).

5.2 Velocidad de formación de fases

En los termogramas (Fig 31, 32, 33), los picos endotérmicos entre 400°C y 420°C corresponden a la reacción de especies orgánicas y descarga de agua de grupos P-OH (deshidroxilación). En este caso, estaría relacionado con una posible hidratación del clínker donde el hidróxido de calcio presenta flujo de calor, al descomponerse en óxido de calcio (sólido) y vapor de agua.

En las muestras con presencia de mineralizadores (Fig 30, 31, 32) aparecen dos picos endotérmicos en 1200°C y 1300°C aproximadamente, a diferencia de las muestras sin mineralizadores que a esa misma temperatura reflejan un pico muy leve. A la temperatura cercana a 1200°C se presenta la descomposición del C_2S presente en el clínker. Los ensayos 2, 5 y 6 (mineralizados) tienen el pico de silicato dicálcico, muy parecido. Este flujo de calor (área bajo la curva \approx contenido de C_2S) se corrobora también con el análisis de DRX donde se evidencia un porcentaje de C_2S similar en los tres clínkeres.

El pico cercano a 1300°C (Fig 30, 31, 32, 33) es característico de la descomposición del C_3S (clínker sometido a DSC). Los ensayos 2 y 5 presentan mayor flujo de calor a esa temperatura en comparación a 1300°C y 1250°C sin mineralización y mayor o igual flujo de calor que la muestra patrón a 1450°C (área bajo la curva \approx contenido de C_3S); lo cual se traduce en mayor contenido de silicato tricálcico en el clínker con presencia de fluorita y yeso a esas temperaturas (1300°C y 1250°C) y ahorro de 100 °C aproximadamente frente al clínker convencional.

Con esta técnica (DSC) se concluye que la relación fluorita yeso modifican la velocidad de las reacciones de clinkerización, ya que la formación de cristales de alita se dio a menor temperatura (resultados también obtenidos en petrografía y DRX). Por otra parte, el mineralizador favorece el transporte iónico, influyendo de manera significativa en la velocidad de formación de los silicatos cálcicos, principales responsables de las propiedades del cemento (resultados DSC).

Al incluir mineralizador al proceso se aumenta la velocidad de clinkerización (DSC muestra que a menor temperatura ya hay formación de fases); quizás debido a que estos materiales se ionizan fácilmente y/o a una relación entre el descenso de la viscosidad de la fase líquida y alguna propiedad específica de los iones mineralizadores, como por ejemplo su electronegatividad.

La fluorita y el yeso poseen enlaces iónicos de atracción electrostática (tabla periódica). Uno electropositivo (calcio) y otro electronegativo (flúor y sulfato). Esta atracción electrostática se caracteriza por fácil disociación de iones, por lo que el punto de fusión es menor en comparación al óxido de hierro y aluminio, por eso su función de disminuir la temperatura de formación de la fase líquida y formación de silicatos cálcicos. De ahí, que el mineralizador modifica la distancia de los átomos acercando uno de otro y favoreciendo su reacción.

A medida que las moléculas se aproximan, sus electrones se repelen, por lo cual se requiere una energía para vencer la repulsión y permitir que las moléculas se acerquen lo suficiente para que se produzca la reacción. Por las técnicas empleadas en esta investigación, se comprobó que la relación fluorita

yeso, favorece la velocidad de reacción de clinkerización, lo que se podría relacionar con una disminución de la energía del sistema.

En cuanto a la sustitución iónica, Thuan y colaboradores [42] encontraron que los iones de fluorita son incorporados en los sitios que ocupa el oxígeno dentro de la alita. El ión F^- sustituye al O^{2-} , como el Al^{+3} al Si^{+4} , logrando así un balance en la estructura. Por otro lado, el Ca^{+2} proveniente de la fluorita entra en las reacciones de formación de alita y belita. Esta hipótesis, se vería reflejada en esta investigación en el mayor contenido de alita en el clinker con fluorita y yeso, a excepción del ensayo a $1350^{\circ}C$ (Tabla 11 - resultados corroborados en DRX).

Con los resultados obtenidos se mostró que la relación fluorita/yeso = 2/15, favorece el contenido de alita y belita, así como la formación de fases reactivas en el clinker (Tablas 11, 12 y 14). La importancia de involucrar fluorita y yeso en lugar de óxidos al proceso es que éstos últimos son muy estables y presentan dificultad para romper los enlaces (mayor energía de activación) ya que la carga o estado de oxidación asignado al metal del óxido será alta lo que genera mayores fuerzas electrostáticas en el entorno oxigenado inmediato del metal; con ello se consigue mayor estabilidad para las estructuras cristalinas de los óxidos metálicos.

Desde el punto de vista físico-químico la reactividad del clinker está en función directa del grado de alteración de las estructuras cristalinas presentes y efectivamente se observa que la fluorita y el yeso influyen en la formación de fases y por ende en su estructura (Tablas 11, 12, 14, 15 y 16).

La velocidad de las reacciones también depende del tamaño de las partículas es decir de las superficies reactivas disponibles, por lo cual la finura del crudo debe ser tal que el proceso de cocción pueda reaccionar completamente. En esta investigación se garantizó una distribución de tamaño de partículas igual para todos los ensayos. La harina de planta posee alto contenido de finos por lo cual se esperaba que la velocidad de clinkerización se incrementara reflejada en menor CaO libre al final y en un alto contenido de alita, sin embargo; se tiene una alta CaO libre, lo que significa una falta de sinterización (Tabla 9).

5.3 Formas y tamaños de los minerales del clinker

La observación microscópica y la difracción de rayos X permitieron identificar las fases formadas y su estructura cristalina, asociadas a las materias primas empleadas, al proceso de cocción y al enfriamiento, siendo estos dos últimos constantes en los ensayos, por lo cual la estructura cristalina formada obedece a la presencia de los mineralizadores.

La presencia de fluorita y yeso en el proceso de clinkerización, modifica la estabilidad termodinámica de las fases del clinker y también promueve la

aparición de nuevas fases, llevando a obtener nuevos clínkeres y por lo tanto nuevos cementos que podrían reportar propiedades como: bajo calor de hidratación, altas resistencias (hasta ciertos porcentajes de fluorita), mínima retracción química y cementos más ecológicos.

La granulometría y homogeneización de la harina se pueden evaluar a partir de la distribución de las fases en el clínker. Se identifican agrupaciones de alita, belita y CaO libre asociados a problemas de homogeneidad en la harina y/o a la operación estática del horno. Por otra parte se puede inferir buena molturabilidad en el clínker mineralizado debido a su aspecto pulverulento.

Las fases formadas en el clínker mineralizado presentan las siguientes características:

5.3.1 La alita (C₃S)

La forma de la alita equidimensional se ve favorecida por la relación $\text{CaF}_2/\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2/15$ y una temperatura mayor-igual a 1300°C (En sayos 2 y 6 – Tabla 12).

En cuanto al desarrollo cristalino, se presentan granos idiomórficos con la relación $\text{CaF}_2/\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2/15$ y una temperatura mayor-igual a 1300°C (Ensayos 2 y 6). También se observan cristales xenomórficos (sin desarrollo cristalino) con formas irregulares a 1250°C, esto puede estar relacionado con cal libre y aglomeraciones de belita, grado de cocción débil y temperatura baja de clinkerización, lo cual indica la relación y funcionalidad de la fluorita y yeso a temperaturas cercanas a 1300°C.

Los cristales de C₃S presentan inclusiones de belita y cal libre. Las inclusiones de belita indican generalmente un bajo factor de saturación de cal o una reacción incompleta de clinkerización asociada a la temperatura. En este caso, el factor de saturación de cal no se considera como una explicación a este comportamiento debido a que se utilizó el mismo factor para todas las formulaciones, lo cual las hace comparables. Otra razón puede ser posible exsolución (separación de dos materiales) causada por un enfriamiento lento.

Las inclusiones de cal libre representan generalmente un alto factor de saturación de cal, sin embargo; en esta investigación se puede asociar a una escasa homogeneización de la harina, a una baja temperatura de clinkerización o a los perfiles térmicos creados dentro del horno, lo cual favorece ciertas zonas del mismo (horno estático).

Los bordes de los cristales de alita son definidos y exentos de corrosión. En el caso que se presenten bordes corroídos se pueden atribuir a la acción de la masa de fundentes, cuando existen condiciones lentas de enfriamiento.

En ningún clínker obtenido se evidencia la transición de estructura trigonal a monoclinica lo que se ve reflejado en cristales con maclado simple (gemelos individuales), ni la transformación de monoclinica a triclinica que se presenta un polimaclado (formación gemela polisintética). Las formas cristalinas de la alita presentan poca variación estructural, lo cual llevaría a pensar en una posible estabilidad del silicato tricálcico (C_3S) proveniente de los mineralizadores.

En cuanto al tamaño de alita (Tabla 13); a 1250°C, 1300°C y 1350°C el clínker mineralizado presenta una alita de mayor tamaño en comparación al clínker sin mineralización a esa misma temperatura, que muestra cristales muy pequeños, asociados a una falta de sinterización. Sin embargo; el ensayo 2 alcanza un tamaño de alita (28 μm) normal con indicios de una reacción y cristalización completa, por lo que se podría concluir que la relación fluorita y yeso 2/15 actúa eficientemente a 1300°C. Éstos resultados se compararon con los criterios que presenta Rodriguez [39]: Cristales entre 10 y 20 micras reflejan zonas con indicios de reacción incompleta (poca cocción, tiempo corto). Cristales con dimensiones de 20 – 30 micras indican un tiempo de cristalización normal y reacción completa. Cristales de alita mayores de 40 micras es un indicio de sobrecocción caracterizado por un tiempo largo de clinkerización (velocidad lenta de quemado). Este último es un clínker de menor reactividad y difícil molturación.

Por otro lado, la temperatura alta favorece la formación de cristales alargados, y una temperatura normal, origina cristales equidimensionales (Tablas 9 y 12).

5.3.2 Belita (C_2S)

En petrografía (Tabla 14), se pudo observar que estos mineralizadores mejoran la reactividad del clínker al obtenerse fases de belita reactivas como la α' y α a menor temperatura, así como también, estabilizan dichas fases.

La belita α es de forma redondeada y completamente lisa, su coloración amarillenta posiblemente se debe a la presencia de Fe_2O_3 que contiene en disolución (Figuras 34, 35, 36, 37). Por otra parte, la belita α' posee estrías que forman ángulos bien definidos. Estas estrías posiblemente se debe a la segregación durante el enfriamiento del Fe_2O_3 que está en la forma α .

La belita obtenida en general es redonda y solo el clínker referencia a 1350°C presentó una leve cantidad de belita digitada que está relacionada con la inestabilidad por un enfriamiento lento.

En cuanto al tipo, los mineralizadores favorecen la formación de belita α' , que es una fase reactiva del clínker. Se presentan agrupaciones de belita por una escasa homogeneización de la harina y la condición del horno: estático.

Los ensayos 2 y 6 (Tabla 14) presentaron belita en forma β que se caracteriza por maclado, resultado de la transformación de α' a β en un enfriamiento lento.

5.3.3 Fase intersticial ($C_3A - C_4AF$)

En el clínker obtenido se aprecia el C_3A (fase oscura) y el C_4AF (fase clara) denotando así una fase cristalizada, ocasionada por condiciones lentas de enfriamiento. Así también, el C_4AF es la fase predominante (Figuras 34, 35, 36, 37).

5.3.4 Cal libre (CaO)

En general, su presencia en el clínker puede resultar de una combinación incompleta de las materias primas, debido al poco tiempo de clinkerización, baja temperatura de clinkerización, homogeneización insatisfactoria, dosificación elevada de CaO (alto factor de saturación de cal). En esta investigación, el contenido de cal libre está en función de la presencia o no de mineralizadores, debido a que las otras condiciones se mantuvieron constantes para efectos de comparación.

Los nidos o aglomeraciones de cal libre que se presentan en el clínker obedecen a una posible homogeneización deficiente de la harina, lo cual representan un enriquecimiento local de algunos componentes que no reaccionan por completo.

La CaO libre en DRX se evidencia aproximadamente a 37° y 54° y 2θ (Figuras 27, 28 y 29), mostrando mayor contenido a 1250°C , seguido de 1300°C y su menor contenido 1350°C , comportamiento similar al obtenido por el método del etilenglicol (temperatura y CaO libre con relación inversamente proporcional). Por otra parte, la CaO libre del clínker mineralizado disminuye respecto al clínker sin fluorita y yeso, lo que refleja que los mineralizadores favorecen la clinkerización.

Desde el punto de vista de difracción de rayos X, estos mineralizadores otorgan estabilidad termodinámica al C_3S respecto al C_2S permitiendo formar el silicato tricálcico a temperaturas inferiores. Así también, se evidencia el efecto de los mineralizadores para obtener a menor temperatura (1350°C y 1300°C) un contenido de alita y belita ligeramente mayor al del clínker convencional a 1450°C sin mineralización, lo que representa un ahorro de 100°C a 150°C , respectivamente.

El clínker mineralizado (ensayo 2 y 6) supera el porcentaje de alita del clínker convencional (1450°C) producido con óxidos puros. No se compara con el clínker proveniente de la harina de planta ya que este último no está a base de óxidos puros (altas temperaturas fusión); por lo que no lo hace comparable.

Las fases del clínker principalmente el silicato tricálcico (C_3S) se puede ver afectado por el contenido de CaO libre. Éste a su vez, está asociado a las condiciones de quema como la temperatura de clinkerización y la presencia o no de mineralizadores.

En los difractogramas del clínker a 1350°C, 1300°C y 1250°C (Figura 27, 28 y 29) se observan varios picos pertenecientes al silicato tricálcico (C_3S), silicato bicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) y ferroaluminato tetracálcico (C_4AF), fases que confirman el proceso de clinkerización. Por otra parte, el clínker con presencia de mineralización a 1350°C y 1300°C, mues tra mayor contenido de silicatos cálcicos a igual temperatura que el clínker sin mineralización.

A 19°, 37°, 39° y 2 θ se presenta un pico característico de βC_2S [40]. Ésta fase se ubica en el clínker a 1250°C sin mineralización, ensayo 5, y muy levemente en el clínker 1300°C sin mineralización y en el ens ayo 2, debido a que a mayor temperatura de clinkerización se puede favorecer la transición de βC_2S a αC_2S o $\alpha' C_2S$; siendo éstas dos últimas fases más reactivas.

En cuanto al yeso, se esperaría que en un proceso productivo a nivel de planta, la presencia de yeso modifique o equilibre el circuito de álcalis, evitando así problemas de anillos dentro del horno.

La propiedad que tiene la fluorita y el yeso para movilizar los iones se puede relacionar con la baja viscosidad que caracteriza a este fundido, y con una menor cantidad de fundente necesario para la producción de clínker.

La fluorita y yeso no parecen tener un efecto relevante a una temperatura mayor e igual a 1350°C. Una hipótesis a este comportamiento es que su fusión se dio a una menor temperatura donde los cristales de alita y belita iniciaron su formación. Cuando se llega a 1350°C, los cristales se ven sometidos a sobrecocción, lo cual podría conllevar a disolución de los mismos y por ende menor contenido de alita; esto también se corrobora por petrografía donde se identifican cristales con principio de canibalismo. Otra razón podría ser la volatilización del flúor y descomposición de la fase.

5.4 Modelo estadístico

Desde el análisis estadístico y el modelamiento (R) se puede concluir que la fluorita afecta significativamente la cal libre en el clínker. Por su parte, el incremento de la relación fluorita yeso tiende a subir el contenido de cal libre en el clínker posiblemente debido a una saturación de la fase fundente, quedan iones de calcio libres proveniente de la fluorita y el yeso que se convierten en cal libre; y la temperatura, tiene una incidencia más baja en comparación a los mineralizadores.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. Conclusiones.

- Los resultados obtenidos implican que es posible reducir temperaturas de clinkerización y por ende consumo de combustible y emisiones mediante el uso de fluorita y yeso en la producción de clínker, lo cual se traduce en eficiencia energética, económica y ambiental.
- En cuanto a la influencia de la fluorita y el yeso sobre la formación de las fases (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF) del clínker, los resultados apuntan que el contenido de alita en el clínker aumenta, formándose más alita en un clínker que contiene mineralización que en uno tradicional.
- El clínker mineralizado a 1250°C y 1300°C presenta mayor tamaño de alita (C_3S) en comparación al clínker sin mineralización a esa misma temperatura, que muestra cristales muy pequeños, reflejando una falta de cocción. A 1350°C, el tamaño de la alita en el clínker con y sin mineralización es muy similar, por lo que se podría concluir que la fluorita y el yeso tiene un efecto entre 1250°C y 1300°C.
- La cantidad de alita (C_3S) del clínker convencional (1450°C) es menor al clínker mineralizado a menor temperatura (1350°C, 1300°C). Esto representa ahorro de 100°C y 150°C. En cuanto al tamaño de la alita, no se presenta una diferencia significativa.
- Por ensayos de DSC a 1250°C y 1300°C aproximadamente, se evidencia mayor contenido de alita y belita (área bajo la curva) en el clínker con presencia de mineralización.
- En petrografía se identificó la aparición de silicatos y aluminatos cálcicos a menor temperatura cuando los mineralizadores son incorporados a las materias primas.
- La granulometría y la homogeneización de la harina se pueden evaluar a partir de la distribución de las fases en el clínker. Se identifican agrupaciones de alita, belita y CaO libre asociados a problemas de homogeneidad en la harina.
- La forma de la alita equidimensional se ve favorecida por la relación $CaF_2/CaSO_4 \cdot 2H_2O = 2/15$ y una temperatura mayor e igual a 1300°C (ensayos 2 y 6). En cuanto al desarrollo cristalino, se presentan granos idiomórficos con la relación $CaF_2/CaSO_4 \cdot 2H_2O = 2/15$ y una temperatura mayor e igual a 1300°C (ensayos 2 y 6).

- Las formas cristalinas de la alita presentan poca variación estructural, lo cual llevaría a pensar en una posible estabilidad del silicato tricálcico (C_3S) por presencia de mineralizadores.
- Por petrografía, se pudo observar que estos mineralizadores mejoran la reactividad del clínker al obtenerse fases de belita reactivas como la α' y α .
- A mayor temperatura de clinkerización se puede favorecer la transición de βC_2S a αC_2S o $\alpha' C_2S$; siendo estas últimas fases más reactivas. Éste comportamiento se evidenció en el paso de βC_2S del clínker a 1250°C sin mineralización y en el ensayo 5, a αC_2S o $\alpha' C_2S$ en el clínker a 1300°C sin mineralización y en el ensayo 2. Por lo que se concluye que el ensayo 2 (mineralizado) contiene αC_2S o $\alpha' C_2S$ (belita reactiva).
- La obtención de alita idiomórfica y belita α y α' en el clínker mineralizado con una relación $CaF_2/CaSO_4 \cdot 2H_2O = 2/15$, dan indicios de un clínker reactivo; por lo cual se podría pensar a nivel de planta, en aumentar la adición en el cemento y disminuir costos y emisiones.
- Definiendo el efecto de estos mineralizadores sobre la velocidad de formación de fases (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF), el clínker mineralizado presenta menos cal libre que el clínker sin mineralización, a excepción del ensayo a 1350°C. Esto puede representar eficiencia energética en el proceso, ahorros económicos y disminución de emisiones.
- Se observó un efecto positivo de los mineralizadores en el contenido de CaO libre en el clínker. A 1300°C y 1250°C todas las formulaciones con mineralización tienen menor CaO libre que la muestra referencia, lo cual se traduce en una clinkerización eficiente; a excepción de la muestra referencia a 1350°C que obtuvo menor CaO libre al compararla con las mezclas con fluorita y yeso a esas mismas temperaturas.
- Se caracterizó el clínker obtenido con y sin mineralizadores y se encontró una disminución promedio de la CaO libre de 50% y 41% en el clínker con mineralización comparado con las producciones de clínker sin mineralizador a 1300°C y 1250°C respectivamente .
- Los ensayos 5 y 11 (mineralizados) a 1250°C, dan similar cal libre que algunos ensayos de 1300°C (sin mineralización), lo cual lleva a identificar las mejores dosificaciones a menor temperatura (ahorro de 50°C).
- Por dos técnicas diferentes (DRX y Método del etilenglicol) se comprobó que la cal libre en el clínker sin mineralización es mayor que en el clínker mineralizado a 1250°C y 1300°C.

- La medición de CaO libre permite controlar el grado de sinterización del clínker y el grado de expansión del cemento que con éste se fabrique (hidratación del CaO y formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$) y evitar así patologías en obra.
- Se observó un efecto importante entre la fluorita y el yeso sobre la CaO libre, mientras que la temperatura de clinkerización presenta un efecto comparativamente menor al de los mineralizadores.
- Por Calorimetría Diferencial de Barrido, el clínker mineralizado (ensayos 2, 5, 6) presenta flujo de calor a menor temperatura frente al clínker sin mineralización (clinkerización a temperaturas inferiores); logrando así, un ahorro energético por presencia de fluorita y yeso. La cantidad de Portlandita resultado de una hidratación indeseable del clínker por posible manipulación del material (400°C aprox.) (Figuras 31, 32 y 33) también es menor frente al clínker sin mineralización, reflejando de forma indirecta un bajo contenido de CaO libre proveniente de la clinkerización.
- En DSC, los ensayos 2, 5 y 6 muestran un pico muy parecido atribuido a la fase de silicato dicálcico. Este flujo de calor se podría corroborar también con el análisis de DRX donde se evidencia un porcentaje de C_2S similar en los tres clínkeres.
- El pico cercano a 1300°C se asocia a la descomposición del C_3S . Los ensayos 2 y 5 presentan mayor flujo de calor a esa temperatura en comparación a las muestras a 1300°C y 1250°C sin mineralización; lo cual se traduce en mayor contenido de silicato tricálcico en el clínker con presencia de fluorita y yeso. Por su parte, el pico cercano a 1250°C está asociado a la fusión del silicato dicálcico (belita) y en las muestras con presencia de fluorita y yeso se evidencia un pico más notorio, que se podría relacionar con el contenido de belita. Las curvas también incluyen un pico endotérmico cercano a 1400°C asociado a la transformación de belita α' a belita α .
- Al incluir mineralizador al proceso se aumenta la velocidad de clinkerización (a menor temperatura, formación de fases); quizás debido a que estos materiales se ionizan fácilmente.
- En DRX se evidencia la CaO libre aproximadamente a 37° y $54^\circ 2\theta$, mostrando mayor contenido a 1250°C, seguido de 1300°C y su menor contenido 1350°C, comportamiento similar al obtenido por el método del etilenglicol (temperatura y CaO libre con relación inversamente proporcional). Por otra parte, la CaO libre del clínker mineralizado disminuye respecto al clínker sin fluorita y yeso, lo que refleja que los mineralizadores favorecen la clinkerización.

- Desde el punto de vista de difracción de rayos X, estos mineralizadores favorecen la estabilidad termodinámica del C_3S respecto a la del C_2S permitiendo formar el silicato tricálcico a temperaturas inferiores. Así también, se evidencia el efecto de los mineralizadores para obtener a menor temperatura (1350°C y 1300°C) un contenido de alita y belita ligeramente mayor al clínker convencional a 1450°C sin mineralización, lo cual representa un ahorro de 100°C a 150°C, respectivamente.
- El clínker mineralizado (ensayo 2 y 6) supera el porcentaje de alita del clínker convencional (1450°C) producido con óxidos puros. No se compara con el clínker proveniente de la harina de planta ya que este último no está a base de óxidos puros (altas temperaturas fusión); por lo que no lo hace comparable.
- Especificando la cantidad de fluorita y yeso necesarios para optimizar el proceso de clinkerización desde el punto de vista energético; se encontró que la relación $CaF_2/CaSO_4 \cdot 2H_2O = 2/15$ logró disminuir al máximo la CaO libre en el clínker, que se traduce en una reducción de la temperatura de clinkerización. Considerando también un contenido de fluorita entre [0.50% – 0.75%].
- La formulación del clínker representada con el ensayo 2 ($CaF_2/CaSO_4 \cdot 2H_2O = 2/15$, temperatura = 1300°C, y fluorita = 0.75) logró reducir su CaO libre en 81% frente al clínker sin mineralización a esa misma temperatura. Ésta representa la mejor formulación hallada desde el punto de vista energético.
- Se evidencia reducción de la CaO libre de 56%, al comparar la muestra clinkerizada a 1250°C (sin mineralización) con el ensayo 5 ($CaF_2/CaSO_4 \cdot 2H_2O = 2/15$, temperatura = 1250°C, y fluorita = 0.50).
- La fluorita y el yeso no parecen tener un efecto importante a una temperatura mayor e igual a 1350°C. Una hipótesis sobre este comportamiento es que su fusión se dio a una menor temperatura donde los cristales de alita y belita iniciaron su formación. Cuando se llega a 1350°C, los cristales se ven sometidos a sobrecocción, lo cual conlleva a disolución de los mismos y por ende menor contenido de alita; esto también se corrobora por petrografía donde se identifican cristales con principio de canibalismo. Otra razón podría ser una posible volatilización del flúor y descomposición de la fase.
- Desde el análisis estadístico se puede concluir que la fluorita afecta significativamente la cal libre en el clínker. Por su parte, a menor relación fluorita/yeso, a mayores adiciones de fluorita y a temperaturas más altas hay disminución de la cal libre en el clínker (zonas de color verde).

6.2. Recomendaciones sobre la continuación de la investigación.

- Se sugiere ensayar un enfriamiento más rápido del clínker debido a que es una etapa importante, pues de él dependen la estabilidad, el idiomorfismo, la descomposición de la alita, la formación de belita secundaria y contenido de cal libre secundaria.
- Otro aspecto a tener en cuenta es mejorar la homogeneización de la harina para evitar agrupaciones de fases y posible deficiencia de reacción.
- Se recomienda continuar con la investigación, hacer ensayos en planta piloto e industrial y luego producir cemento con clínker mineralizado y estudiar las resistencias y las eventuales patologías en obra por retracción química, expansión, y otros factores.
- Es importante estudiar el calor de hidratación del cemento producido con clínker mineralizado, ya que se esperaría que disminuya frente al cemento sin mineralización, lo que representaría mayor durabilidad del cemento.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BLANCO-VARELA, M. T.; PALOMO, A.; PUERTAS, F. y VAZQUEZ, T. Influencia de la incorporación conjunta del CaF_2 y del CaSO_4 en el proceso de clinkerización. Obtención de nuevos cementos. En: Materiales de construcción. No. 239, Julio-Septiembre, 1995. Instituto Eduardo Torroja. . Madrid, 1995.
- [2] TOBON, J. I. Puzolanas en los alrededores de Irira. En: Revista Dyna No. 129, Marzo de 2000. p. 77 – 83.
- [3] PALOMO-SANCHEZ, A y BLANCO-VARELA, M. T. Ahorro de energía en la clinkerización del cemento Portland utilizando CaF_2 en pequeña proporción. En Monografías del Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento. No. 375. Madrid, 1984.
- [4] CHRISTENSEN, N. H. and JOHANSEN, V. Role of liquid phase and mineralizers. En: F.L. Smidth. --USA, 1979. 8p.
- [5] VISWANATHAN, V.N. and GHOSH, S.N. Mineralizers and fluxes in clinkerization. En: Advances in cement technology. Oxford: Pergamon, 1983.
- [6] POSADA G., N. y SANMARTIN T., N. Coloración de cemento con pigmento azul ultramar. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. Facultad Nacional de Minas. Medellín, 2003.
- [7] 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.
- [8] RESTREPO, O. I; TOBON, J. I; RESTREPO, O. J. Efecto de algunas adiciones minerales colombianas en la fabricación de clínker para cemento portland I. En: Dyna. Medellín, 2007. Vol.74, No.152 (jul. 2007); p.263-674.
- [9] BORGHOLM, H. E; HERFORT, D; MOGENSEN, O. Method and plant for manufacturing mineralized Portland cement clínker. US Pat. 5,698,027. Dec 16, 1997.
- [10] EMANUELSON, A; HANSEN, S; VIGGH E. A comparative study of ordinary and mineralised Portland cement clínker from two different production units Part I: Composition and hydration of the clinkers. Department of Materials Chemistry, Center for Chemistry and Chemical Engineering, Lund University, P.O. Box 124, SE-221 00, Lund, Sweden Cementa AB, P.O. Box 300 22, SE-200 61, Malmo, Sweden Received 21 November 2002; accepted 31 March 2003.

- [11] Benchmark Argos 2008, Abril de 2009.
- [12] RESTREPO, O. I; TOBON, J. I. Efecto de algunas adiciones minerales colombianas en la fabricación de clinker para cemento Portland I. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. Facultad de Minas. Medellín, Noviembre 2006.
- [13] ZONGSHOU, L. HUIWEN, W. QIAN Z. YUN, H. Applications of copper gangue with high content of Fe_2SiO_4 as cement admixture and for cement production. School of Materials and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, RR. China, 2002.
- [14] KACIMI, L. MASSERON, A. GHOMARI, A. DERRICHE, Z. Influence of NaF , KF and CaF_2 addition on the clinker burning temperature and its properties. Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Sciences and Technology of Oran (U.S.T.O.), Oran, Algeria, December 2005.
- [15] ENGELSEN, C. Effect of mineralizers in cement production. SINTEF Building and Infrastructure COIN – Concrete Innovation Centre. ISBN 978-82-536-0984-3, (2007).
- [16] SMIDTH, F. L. Mineralised clinker technology.
- [17] KACIMI, L. MASSERON, A. GHOMARI, A. DERRICHE, Z. Valorization of phosphogypsum by using it in Cement manufactory. Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Sciences and Technology of Oran (U.S.T.O.), Oran, Algeria, 2008.
- [18] LAWRENCE C. Lea's chemistry of cement and concrete. Cap 9: The Production of Low- Energy Cements. Fourth edition, 1988.
- [19] KACIMI, L. MASSERON, A. GHOMARI, A. DERRICHE, Z. Negative effect of alkali (K, Na) on burning and properties of Portland cement clinker and its improving measures. Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Sciences and Technology of Oran (U.S.T.O.), Oran, Algeria, 2008.
- [20] PUERTAS, F. BLANCO-VARELA, M. T.; VAZQUEZ, T. Influencia del contenido de aluminatos en la aptitud a la cocción; la hidratación y el comportamiento mecánico de cementos blancos mineralizados con CaF_2 y CaSO_4 . Instituto de ciencia de la construcción Eduardo Torroja (CSIC). Cemento Hormigón. No. 825, Julio 2001.
- [21] PALOMO-SANCHEZ, A y BLANCO-VARELA, M. T. Influencia del CaF_2 sobre la capacidad de reacción de los crudos de cemento. Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento. No. 188. Madrid, 1982.

- [22] BLANCO-VARELA, M. T.; PALOMO, A.; PUERTAS, F. y VAZQUEZ, T. Influencia de la incorporación conjunta del CaF_2 y del CaSO_4 en el proceso de clinkerización. Obtención de nuevos cementos. En: Materiales de construcción. No. 239, Julio-Septiembre, 1995. Instituto Eduardo Torroja. Madrid, 1995
- [23] BLANCO-VARELA, M. T.; VAZQUEZ, T. Ahorro de energía en la clinkerización empleando CaF_2 y CaSO_4 como mineralizadores. Estudio de la fluorellestadita ($3\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaSO}_4\cdot\text{CaF}_2$). En: Materiales de construcción. No. 181. Instituto Eduardo Torroja. Madrid, 1981.
- [24] PALOMO-SANCHEZ, A y BLANCO-VARELA, M. T. Ahorro de energía en la clinkerización del cemento Portland utilizando CaF_2 en pequeña proporción. En: Materiales de construcción. No. 375. Instituto Eduardo Torroja. Madrid, 1984.
- [25] TAYLOR, H. F. W. Cement Chemistry. Vol. 1. Bilbao: Urmo, 1967.
- [26] RESTREPO, T. Perspectivas de la industria del cemento en Colombia y a nivel mundial. Cementos Argos, 2008.
- [27] GUTIERREZ, HUMBERTO.DE LA VARA, ROMAN. Análisis y diseño de experimentos, segunda edición. Mc Graw Hill. 2008.
- [28] BLANCO-VARELA M.T.; PUERTAS, F. VAZQUEZ, T.; PALOMO. A. Modelling of The Burnability of White Cement Raw Mixes Made With CaF_2 and CaSO_4 . Madrid, España: Cement and Concrete Research, Vol. 26, No. 3, pp. 457-464, 1996.
- [29] SYCHOVA, L. ANUFRIEV, M. Clínkerisation of anhydrite with phosphogypsum and calcium fluoride. Proceeding. Russian University for Chemical Technology n.a. D.I. Mendeleev. June 2 -6. 1997
- [30] DOMINGUEZ, O. TORRES, A. FLORES, L. TORRES, R. Characterization using thermomechanical and differential thermal analysis of the sinterization of Portland clinker doped with CaF_2 . Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Mexico, February 2010.
- [31] [Tomado en enero de 2011]. Disponible en Internet: www.etsimo.uniovi.es/usr/fblanco/Leccion3.ComponentesMINORITARIOS.pdf
- [32] [Tomado en enero de 2011]. Disponible en Internet: <http://perso.wanadoo.es/minemil/fluorita.htm>

[33] Yeso. [Tomado en enero de 2011]. Disponible en Internet: <http://www.uam.es/cultura/museos/mineralogia/especifica/mineralesAZ/Yeso/yeso.html>

[34] Compostos do clínquer Portland: sua caracterizacao por difracao de raios-Xe quantificacao por refinamento de Rietveld. [Tomado en marzo 2010]. Disponible en Internet: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44133/tde-09102003-112552/pt-br.php>

[35] FUNDAL, E. Microscopy of cement law mix and clínker. Reporte interno de la F.L. Smidth, No. 25. Copenhagen, Denmark, 1979.

[36] Cement Performance International (CPI). Chemistry Raw Materials. Curso Avanzado para ingenieros de procesos. Barranquilla, Julio de 2008.

[37] Tomado en julio de 2011]. Disponible en Internet: http://www.quimi-red.com.ar/propiedades_sustancias.htm

[38] Tomado en julio de 2011. Disponible en Internet: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri3362.htm>

[39] RODRIGUEZ, L. Aplicación de la microscopia óptica en la industria del cemento. Medellín, Julio de 2008.

[40] MARTIN, C. CUBEROS, A, et al. Aluminum-rich belite sulfoaluminate cements: Clíntering and early age hydration. España, Noviembre de 2009

[41] CAMPBELL, D. Microscopical examination and interpretation of Portland cement and clínker. Second Edition. United States of America, 1999

[42] THUAN T, et al. Site preferences of F^{-1} , Al^{+3} , and Fe^{+3} guest ion in the calcium silicate phases of portland cement from solid state NMR spectroscopy. Department of chemistry Aarhus University Aalborg Portland, Denmark, Julio 2011.

[43] PERRY, R. Manual del ingeniero químico. Sexta edición. Tomo 1. McGraw-Hill. México, 1998.

[44] Tomado en Noviembre de 2011. Disponible en Internet: <http://www.r-project.org/>

[45] BERRIO, A. MOLINA, J. Aplicación de mineralizadores para la producción de clínker para cemento blanco y cemento gris. Cementos Argos, 2009.