

Un procedimiento para separar, a alta temperatura, la fase líquida del clínker de los sólidos a los que impregna

ANGEL RUIZ DE GAUNA, Doctor en Ciencias Químicas
I.E.T.c.c.

1. INTRODUCCION

Según se ha ido profundizando en el conocimiento del mecanismo de formación de los silicatos cálcicos hidráulicamente activos del cemento portland, se ha ido poniendo de relieve la gran importancia que la composición de la fase líquida del clínker tiene, tanto en la temperatura y velocidad de formación de aquéllos, como en sus características hidráulicas incluyéndose en ellas las mecánico-resistentes. En las propiedades tecnológicas del cemento resultante influye también directamente la composición que a alta temperatura tiene la fase líquida, por cuanto de ella depende su aptitud a la cristalización, y la clase y propiedades de los componentes secundarios que cristalizan en el curso del enfriamiento y son de decisiva influencia en propiedades tan importantes como la velocidad de fraguado y estabilidad de volumen.

En el V Congreso Internacional sobre la Química del Cemento, Tokio 1968, se presentaron trabajos (1) en los cuales se explicaba, basándose en principios físico-químicos y en las leyes de la Termodinámica, el papel de determinados componentes que, mediante su disolución en la fase líquida del clínker, podían modificar la hidráulicidad de los silicatos cálcicos. Esta modificación procede, bien por formación de defectos en la red de los silicatos cálcicos que crecen en el seno del líquido, o bien por un efecto despolimerizante de la estructura del silicato. Se mostró cómo la capacidad de esos componentes para efectuar variaciones en la red de los silicatos era función de los cambios que aquéllos podían inducir, con el aumento o disminución de su concentración, en la tensión superficial del líquido. Si la tensión superficial disminuye al aumentar la concentración del componente en el líquido, aquél tiende a acumularse y adsorberse sobre las superficies de los cristales de silicato en crecimiento, pudiendo actuar sobre las redes cristalinas. En caso de que la tensión superficial crezca al aumentar la concentración en el líquido, el componente se aleja de las superficies y es inactivo como modificante.

En el VI Congreso Internacional sobre la Química del Cemento, Moscow 1974, Butt y colaboradores (2) establecieron que la cinética de las reacciones del proceso de formación de los silicatos hidráulicamente más activos en los clínkeres reales, está controlado por la velocidad de disolución de la cal y depende de las propiedades físico-químicas del fundido, especialmente de su viscosidad, la cual produce las condiciones de cambio iónico adecuadas entre las fases iniciales o intermedias que se disuelven y las nuevas fases que

cristalizan, y de su tensión superficial, el valor de la cual determina el mecanismo de reacción en la interfase líquido-cristal. Los elementos modificantes que afectan a las propiedades de la fase líquida del clínker, cambian la cantidad, morfología y constitución de los silicatos cálcicos, así como la composición y propiedades de las fases intermedias. La naturaleza de los defectos que se originan en los cristales —defectos puntuales, dislocaciones, etc.— dependen del complejo anión-cación que forma disolución sólida con la fase hidráulicamente activa.

El proceso de nucleación y formación de agregados de las partículas de crudo, para la fabricación de clínker de cemento portland, fue estudiado por Timashev (3) en relación con su dependencia de la cantidad de fase líquida y de sus propiedades físico-químicas.

Los anteriores trabajos, y otros más sobre el tema, han resaltado la gran importancia práctica del conocimiento de la composición de la fase líquida del clínker y de que este conocimiento sea lo más próximo posible a la composición real de esta fase a la temperatura en que las reacciones tienen lugar. La mayor aproximación a las verdaderas condiciones y composiciones, se consigue separando el líquido a alta temperatura de los sólidos a los que impregna.

Se han encontrado en la bibliografía dos trabajos en los que se hace referencia a sendos métodos para efectuar esta separación. El primero de ellos, debido a Newkirk, T. F. (4), utiliza un procedimiento de centrifugado a alta temperatura, que impulsa la fase líquida a un elemento filtrante. El procedimiento requiere un horno, cápsula de platino y rotor de centrífuga, especialmente diseñados para efectuar la operación.

El segundo método es citado por Zozulya P. V. (5) y consiste en la separación por succión, mediante vacío, de la fase líquida a través de un sustrato poroso en el que queda retenida.

El objetivo del presente trabajo es describir la construcción y funcionamiento de una instalación, puesta a punto en el I.E.T.c.c., para la extracción de la fase líquida del clínker por el método de succión mediante vacío.

Para la realización de esta tarea, de acuerdo con la experiencia encontrada en la bibliografía, se adoptaron las siguientes líneas directrices:

1.^a La composición de la fase líquida extraída se obtiene por análisis químico del conjunto fase líquida-sustrato poroso filtrante. En consecuencia, y teniendo en cuenta la composición del clínker, se utilizarán las siguientes dos clases de materiales, para la fabricación de otros tantos tipos de sustratos porosos:

a) Óxido magnésico (MgO), Merck para análisis, Ref. 5866.

b) Una mezcla de dióxido de cerio y óxido cálcico:

— CaO obtenido por calcinación de CO_3Ca Merck, Ref. 2067.

— Ce_2O Merck, Ref. 2268.

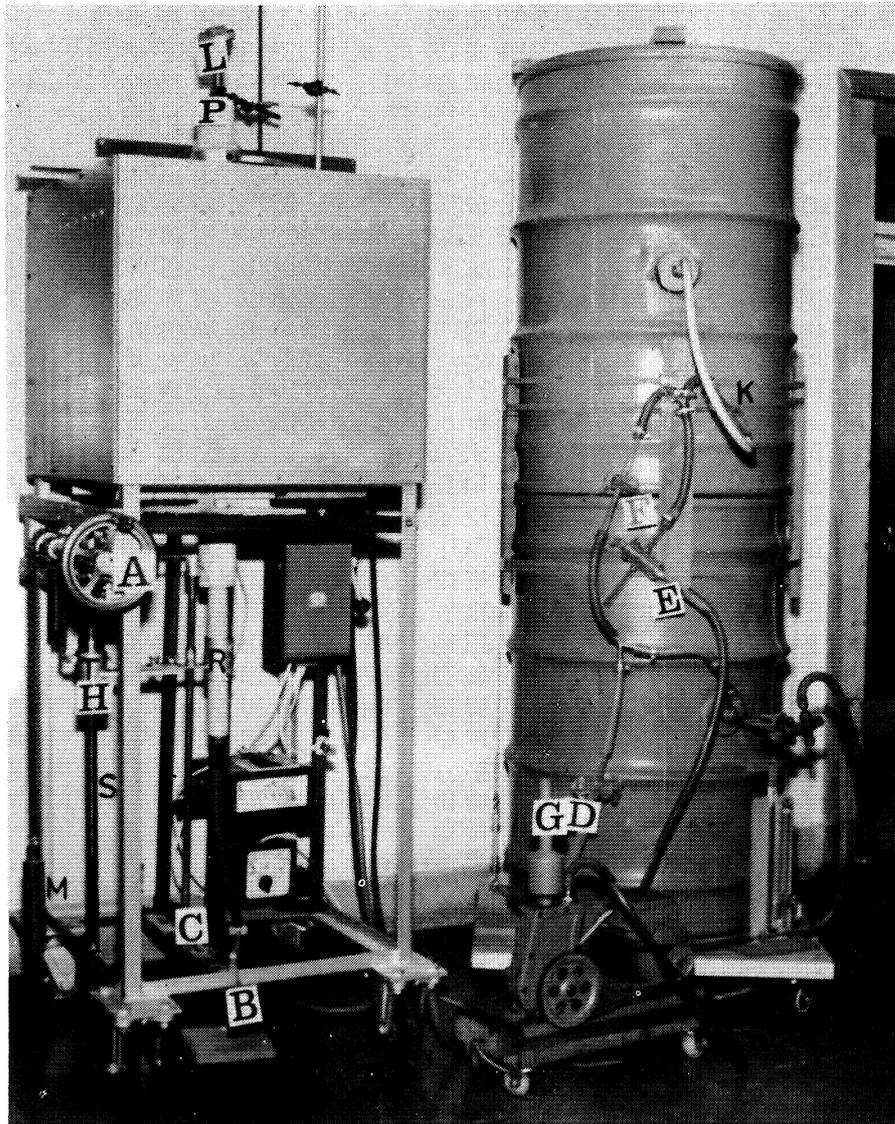
2.^a Para evitar que la composición de la fase líquida se altere, como consecuencia de la interacción del sustrato poroso con el clínker a alta temperatura, el contacto entre la pastilla de clínker y el sustrato poroso, debe reducirse a 2-3 minutos, durante los cuales el vacío de succión debe ser de al menos 450-500 mm de mercurio.

2. CONSTRUCCION DE UNA INSTALACION PARA LA SEPARACION DE LA FASE LIQUIDA DEL CLINKER

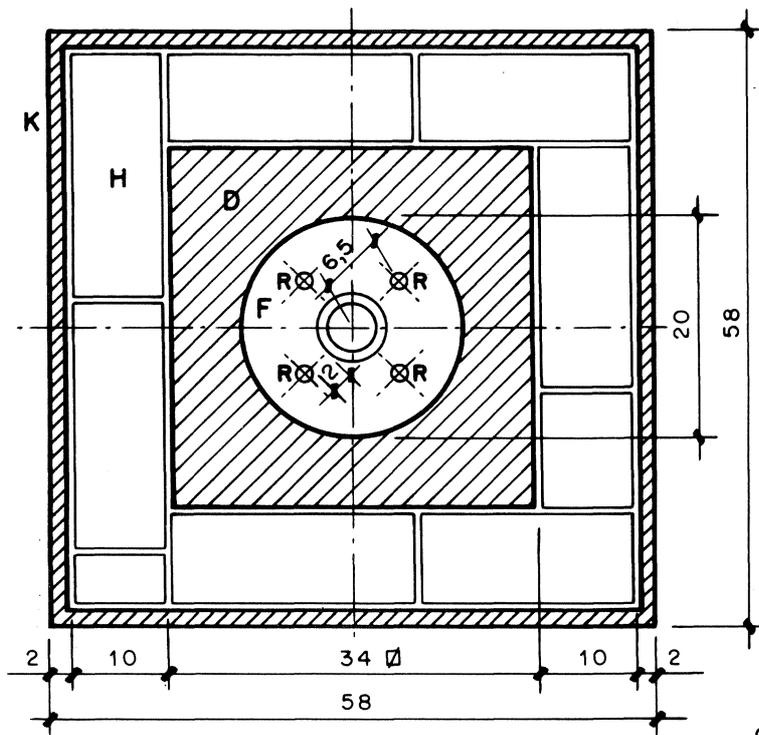
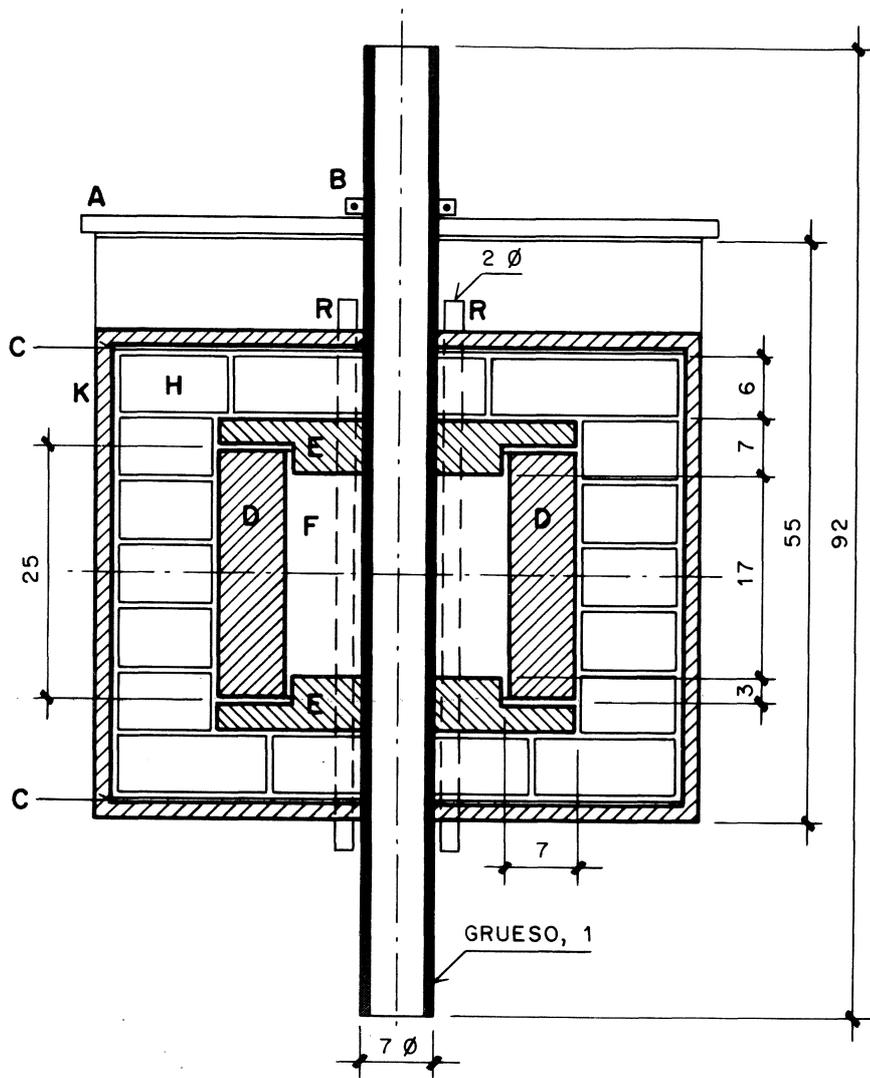
2.1. Descripción de la instalación

En la fotografía 1 se muestra una vista general de la instalación. Consta de las siguientes partes esenciales:

- Un horno tubular vertical, capaz de alcanzar temperaturas de hasta 1.500°C.
- Elementos productores de vacío. Consta de dos bombas rotatorias.
- Elementos acumuladores y medidores de vacío. Consta de dos depósitos provistos de un manómetro y un vacuómetro.
- Dispositivo filtrante: Pastillas porosas filtrantes, pastilla de clínker y conjunto mecánico A,H,B,C (fotografía 1).



Fotografía 1



Cotas en cm.

Fig. 1.—Esquema del horno vertical tubular.

2.1.1. *Horno tubular vertical*

El horno fue diseñado y construido por los Ayudantes Diplomados de Investigación del I.E.T.c.c., D. Angel Giménez y D. Gonzalo Alvarez. El esquema y dimensiones se dan en la figura 1 (*).

El tubo vertical que compone la cámara del horno es de alúmina fritada de la casa Morgan-Battersea. La parte central del horno consiste en un bloque hexagonal D, con una cavidad cilíndrica, F, en su interior, en la que se alcanza la máxima temperatura. Esta cavidad se cierra en sus partes superior e inferior, por sendas tapas E, convenientemente perforadas para dejar pasar el tubo de alúmina y los 4 elementos calefactores R.

El material empleado para el moldeo del bloque D y las tapas E, fue un cemento refractario, mezclado con áridos refractarios, Firecrete 3 X, de la casa Johns Manville Int. Corp.

Alrededor del bloque hexagonal refractario y envolviéndolo, va colocada, como aislante térmico, una fila de ladrillos sílico-aluminosos altamente porosos, H, y envolviéndolos, otra capa aislante de lana de vidrio, K. En la parte superior e inferior del horno, entre las capas de ladrillo poroso y lana de vidrio, van colocadas dos planchas de amianto, C.

El tubo del horno se sostiene en posición mediante un collarín, B, fuertemente sujeto al tubo y que descansa sobre 2 perfiles metálicos, A, apoyados sobre la parte superior del horno.

El conjunto descrito va montado sobre un armazón de ángulo de hierro y recubierto con chapa metálica.

La parte eléctrica de este horno consta de un regulador de temperatura TPT-1 (Transmetal), con escala de 0° a 1.600°C, preparado para conexión a termopares Pt-PtRh (13 %). Un contactor Agut-Tipo CK-20 de 32 Amp. y un transformador variable para horno Leco Modelo 542. Los elementos calefactores montados fueron, así mismo, los especiales de la casa Leco, de tipo helicoidal, para el horno Modelo 542.

El termopar (L) de regulación de temperatura es de Pt-PtRh (13 %); tiene una caña cerámica de 50 cm de longitud y se introduce por la parte superior del tubo. Se fija con una pinza (P) (fotografías 1 y 4).

2.1.2. *Elementos productores de vacío*

Se emplearon 2 bombas rotatorias cuyas características técnicas (según los constructores), son las siguientes:

- a) Bomba rotatoria MacLeod-Modelo B-2.

Vacío teórico alcanzable: 0,01 mm Hg.

Velocidad de bombeo a 760 Torr: 2 m³/h.

- b) Bomba rotatoria de 2 etapas, Balzers DUO-5, con dispositivo para evitar condensaciones de vapor de agua en el aceite.

Vacío último total: 0,06 mm Hg.

Velocidad de bombeo de 760 Torr a 1 Torr: 5,5 - 5 m³/h.

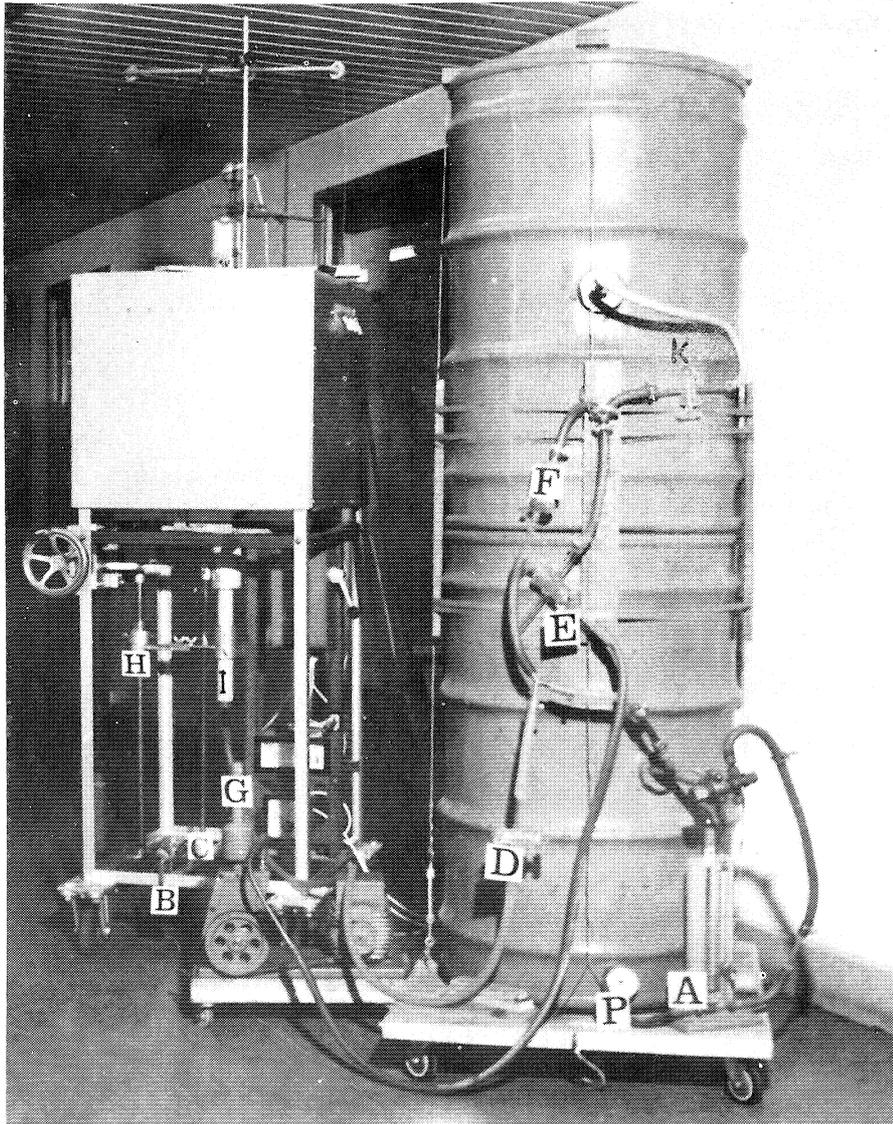
En el apartado 2.2. se describirá el comportamiento de estas bombas en la instalación.

(*) La parte mecánica del horno fue construida por el personal de la Sección de Talleres del I.E.T.c.c., cuyas ideas y colaboración fueron también decisivas para la realización de este trabajo.

2.1.3. Elementos acumuladores y medidores de vacío

Los elementos acumuladores de vacío son necesarios para, dadas las grandes pérdidas de vacío que se producen en el dispositivo filtrante, asegurar, durante un cierto tiempo, la diferencia de presión necesaria entre la parte inferior de la pastilla filtrante y la superior de la pastilla de clínker.

El vacío se acumula en 2 depósitos herméticos de 200 litros cada uno, conectados entre sí, según se muestra en la fotografía 2.



Fotografía 2

La aspiración se hace, mediante las bombas descritas en 2.1.2., a través de las llaves de vidrio E, F y K. La llave E tiene tres posiciones y permite conectar la aspiración de la bomba con los depósitos, con el exterior, o estar cerrada totalmente. Mediante las llaves F y K se conecta la aspiración al depósito inferior o al superior, respectivamente. La llave D permite conectar los depósitos con el dispositivo filtrante.

Todas las conexiones se hacen con tubos de goma especial para vacío. Los tubos que conectan con el dispositivo filtrante son de caucho de silicona resistente a la temperatura.

Para medir el vacío acumulado se dispone de un vacuómetro P y de un manómetro A. El vacuómetro permite medir la diferencia entre la presión atmosférica y la existente en el interior de los depósitos, siendo útil hasta que se alcanza en ellos una presión inferior a los 200 mm de mercurio. Para presiones inferiores a ésta, la presión en los depósitos se lee directamente en el manómetro.

2.1.4. Dispositivo filtrante

La parte esencial del dispositivo filtrante-separador de la fase líquida del clínker, puede verse en la figura 2 y en la fotografía 3. Consta de una pieza ABCD (fig. 2 y fotografía 6-C) de Pt-Rh (10 %), que consiste en dos cilindros soldados de distinto diámetro. El cilindro CD, de mayor diámetro, se ajusta a un tubo H de cerámica-circonio de 73 cm de longitud. El cilindro AB, de menor diámetro, es el portador de la pastilla filtrante de MgO y de la pastilla de clínker. La pastilla filtrante está sostenida por una corona circular F, de Pt-Rh (10 %), que constituye la base del cilindro menor, AB. La pastilla de clínker se coloca embocada en la parte superior del cilindro AB, de forma que queda separada de la pastilla filtrante hasta el momento en que la succión la obliga a descender y establecer contacto con el sustrato filtrante.

El vacío se conecta al tubo H (fig. 2 y foto 3) mediante un tapón de caucho de silicona atravesado por un tubo de vidrio, conectado a su vez al depósito de vacío mediante un tubo de caucho de silicona (fotografía 4).

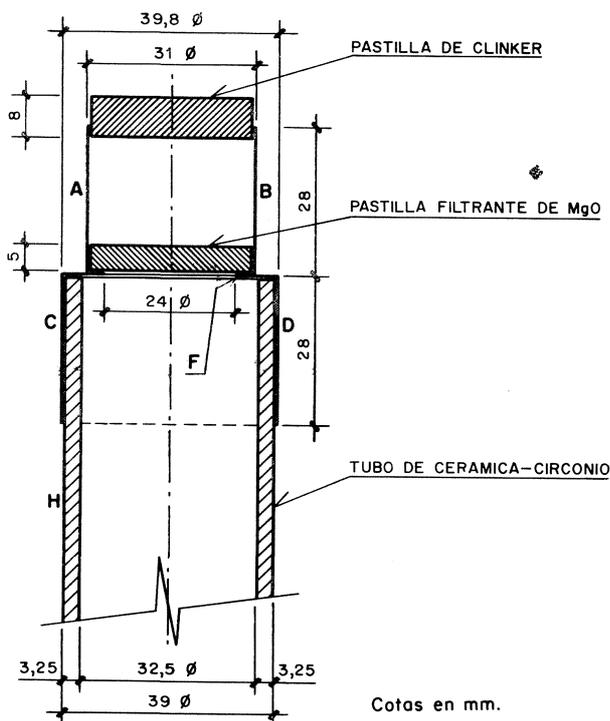
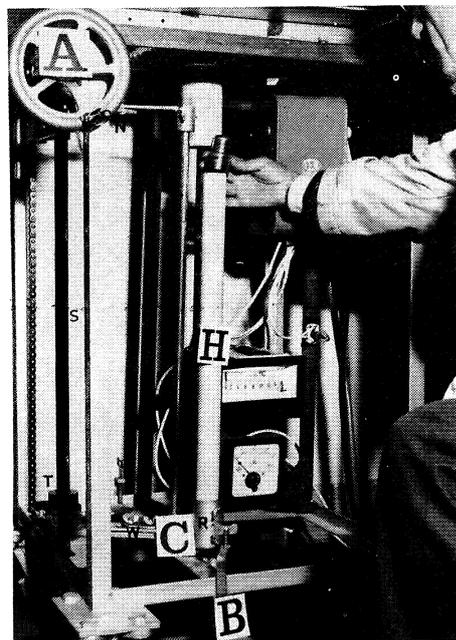


Fig. 2.—Sección de dispositivo filtrante-separador de la fase líquida.



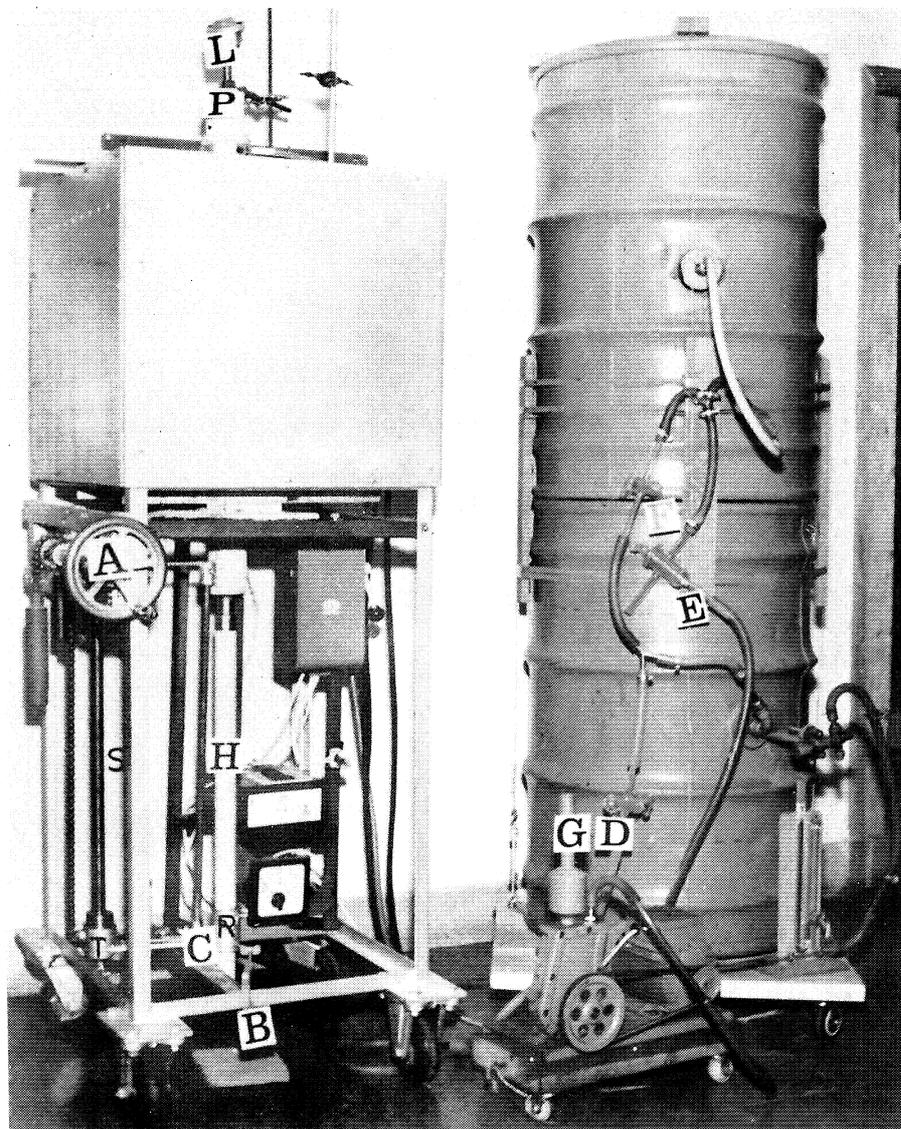
Fotografía 3

Otros aspectos importantes del procedimiento, son:

- a) El mecanismo de colocación en posición de trabajo del dispositivo filtrante.
- b) La preparación de la pastilla filtrante y la de clínker.

a) *Mecanismo de colocación en posición del dispositivo filtrante*

Girando la manivela A (fotografía 1), se hace subir la pieza T-R, a la que está fijado el tubo de cerámica-circonio H, desde la posición inferior, que puede verse en la foto 1, hasta la posición más elevada, observable en la foto 4. Con este movimiento se coloca en posición, en la zona de máxima temperatura del horno, el dispositivo filtrante-separador (Pieza de Pt-Rh, con las pastillas, filtrante y de clínker).



Fotografía 4

El giro de la manivela A y el movimiento de la pieza T-R es facilitado por un contrapeso M (fotografía 4), a través de un engranaje, solidario de la manivela A, y de una cadena, fijada por un lado al contrapeso y por el otro a la pieza T-R. Esta pieza está formada por 2 piezas T y R unidas por tornillos de mariposa W (fotografía 3), y cuyo movimiento es guiado por las barras S y C, respectivamente. La posición de la barra S es fija, mientras que la de la barra C puede variarse, fijarse en posiciones distintas a voluntad o incluso, para compensar eventuales faltas de coincidencia entre los ejes del tubo del horno y del tubo portador del dispositivo filtrante que ha de desplazarse por el interior de aquél, ir variando su posición durante la maniobra ascendente o descendente.

El movimiento y fijación de la barra C (fotografía 3) se hace posible, en su parte inferior, a través del movimiento y fijación de la pletina B, lugar de anclaje inferior de la barra C. El movimiento y fijación superior se hace con el tornillo N.

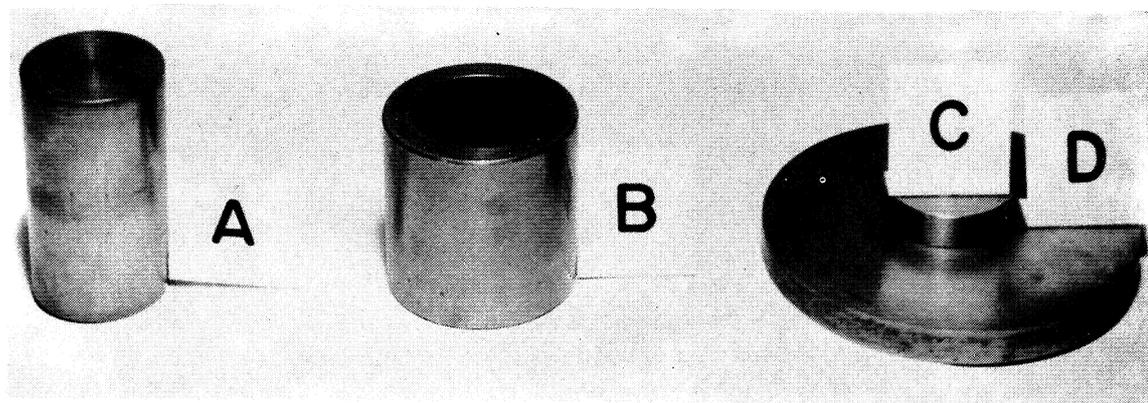
b) *Preparación de las pastillas filtrante y de clínker*

b-1) Pastilla filtrante de MgO Merck, Ref. 5866

El proceso de preparación de las pastillas filtrantes de MgO a partir de la calidad Merck para análisis, implica dos procesos de tratamiento a 1.500°C, durante 8 horas cada uno.

El primer proceso es necesario para aumentar el tamaño de grano, desde el original, inferior a 0,09 mm, hasta el adecuado para alcanzar la porosidad conveniente de la pastilla filtrante.

Para realizar el primer proceso se fabrican, con el MgO Merck original, comprimidos de 35 mm de diámetro y unos 8 mm de altura, sirviéndose de las piezas para moldeo por compresión representadas en la fotografía 5. La presión aplicada fue de 300 kg/cm².

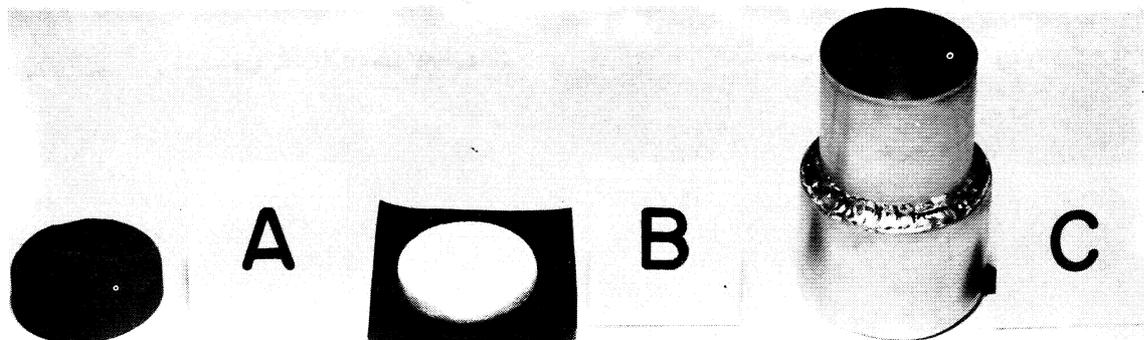


Fotografía 5

Los comprimidos se colocan sobre unas tapaderas de crisol de platino y se mantienen a 1.500°C durante 8 horas. Al final de este período y una vez enfriados, se trituran cuidadosamente en un mortero de porcelana, procurando obtener la máxima cantidad de la fracción de tamaño comprendido entre 0,09 mm y 0,2 mm. Una vez conseguido que todo el material pase por el tamiz de 0,2 mm de luz de malla, se tamiza por el de 0,09 mm de luz, y se emplea la fracción retenida sobre este último tamiz para fabricar las pastillas definitivas de MgO.

La fabricación de la pastilla definitiva de MgO, libre de grietas y defectos, implica un cuidadoso moldeo con el molde representado en la fotografía 5 y un tratamiento térmico a 1.500°C durante 8 horas, así mismo cuidadoso, debiéndose evitar cualquier calentamiento y enfriamiento brusco de las pastillas durante este tratamiento. La técnica empleada fue introducirlas en el horno frío, e ir calentando lentamente hasta alcanzar la temperatura de 1.500°C. Mantener esta temperatura durante 8 horas, y apagar el horno a continuación, dejando enfriar lentamente las pastillas en su interior. El moldeo puede hacerse, bien comprimiendo a 300 kg/cm², directamente, unos 6 g de MgO de tamaño comprendido entre 0,2 mm y 0,09 mm, o bien, para facilitar la manipulación de la pastilla, humedeciendo el material con una disolución de goma arábiga antes del moldeo. Con cualquiera de estos dos procedimientos se han obtenido buenos resultados.

Las pastillas de MgO empleadas para la extracción de la fase líquida, según se describirá más adelante, fueron las obtenidas sin goma arábiga. Se determinó la permeabilidad al aire de estas pastillas según el procedimiento e instalación descritos en la monografía número 332 del I.E.T.c.c. (6). El resultado obtenido en la aplicación de este método, cuando se aplicó una diferencia de presión de 50 mm de mercurio entre las dos caras de la pastilla, fue de una permeabilidad al aire de 350 a 550 cm³/min.



Fotografía 6

Una vez realizada la sinterización definitiva, las pastillas se liman periféricamente para ajustarlas al diámetro del tubo superior del dispositivo filtrante de Pt-Rh, de forma que la pastilla descansa en el fondo como se muestra en la figura 2. En C y B de la fotografía 6, puede verse el dispositivo filtrante de Pt-Rh y la pastilla final obtenida, respectivamente.

b-2) Pastilla de clínker

Para que sea posible la extracción de la fase líquida del clínker, es necesario que éste se acople y tenga la máxima superficie de contacto con la pastilla filtrante. Para conseguirlo, se moldea el clínker en una pastilla análoga a la del sustrato poroso.

Antes del moldeo se tritura y muele el clínker hasta que pase por el tamiz de 0,2 mm. Seguidamente se pesan unos 20 g y se moldea con el molde representado en la fotografía 5. A continuación se coloca sobre una lámina de platino y se introduce en el horno a la temperatura en que se desea obtener la fase líquida. Se mantiene en el horno, al menos, el tiempo necesario para que el clínker, pulverizado y comprimido, sinterice. Se saca después con precaución, procurando que el enfriamiento no sea tan rápido como para que se produzca la rotura o deterioro de la pastilla de clínker.

Finalmente, mediante una lima y la piedra de esmeril, se ajusta el diámetro de la pastilla para que quede embocada, sin penetrar hasta el fondo, en el tubo superior del dispositivo de Pt-Rh. La posición de la pastilla de clínker, dispuesta para el comienzo del ensayo, puede observarse en AB de la figura 2 y en la fotografía 3. La pastilla de clínker terminada se muestra en la fotografía 6-A.

2.2. Ejecución de la operación de extracción de la fase líquida del clínker

Encendido el horno y mientras se alcanza en éste la temperatura a la cual se desea conocer la composición de la fase líquida, se procede a la operación de acumular el vacío necesario en los depósitos, mediante las bombas de vacío descritas en 2.1.2.

Empleando solamente la bomba rotatoria MacLeod B-2, no se logró disminuir la presión en los depósitos por debajo de 8 mm de Hg. La bomba rotatoria de 2 etapas Balzers DUO-

5, permitió acumular un vacío de 3 mm de Hg en los depósitos. Este vacío se alcanzó en un tiempo de bombeo de 1 1/2 a 2 1/2 horas, según la cantidad de humedad acumulada en su interior.

La depresión inicial empleada como fuerza de succión, fue la diferencia entre la presión atmosférica y los 3 mm de Hg.

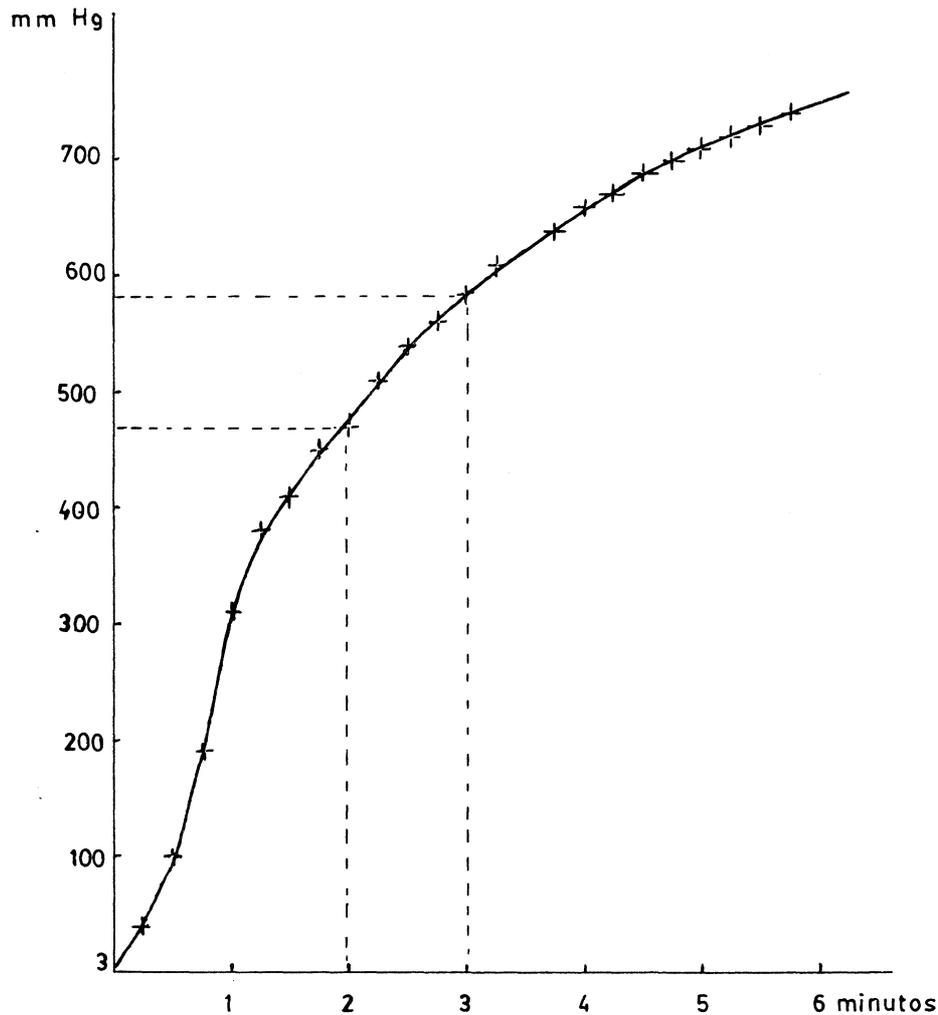


Fig. 3.—Variación de la presión con el tiempo de succión dentro de los depósitos.

En la figura 3 se representa la variación de presión en los depósitos, en el curso de una operación de extracción. Puede observarse que con este dispositivo se consigue mantener un vacío de menos de 500 mm de Hg, durante 2-3 minutos. Estos valores coinciden bastante aproximadamente con los señalados por Zozulya y colaboradores (5).

Las maniobras, y el orden en que es necesario realizarlas, en la operación de acumulación de vacío, se dan a continuación (fotografía 2):

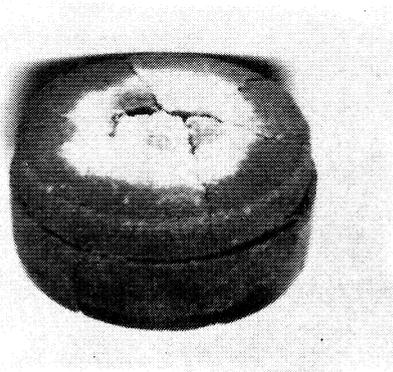
Cierre de la llave D y apertura de las F y K. Acoplamiento de la bomba de vacío al extremo del tubo correspondiente y colocación de la llave de tres posiciones E, en posición de apertura de conexión bomba de vacío-depósitos. El vacío alcanzado se vigila por medio del vacuómetro P y del manómetro A. Se comienza el bombeo con la bomba MacLeod y

se concluye con la Balzers DUO-5. El cambio de bomba rotatoria se verifica moviendo la llave E a la posición de cierre de la conexión bomba-depósitos y apertura de la comunicación bomba-atmósfera. Una vez conectada la nueva bomba, se vuelve la llave E a la posición original.

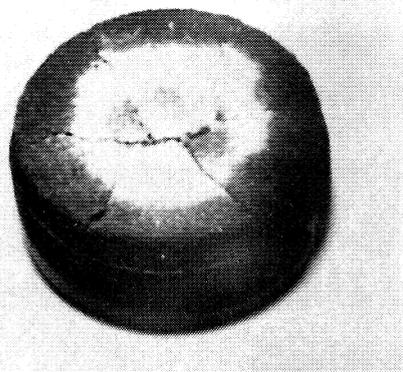
Alcanzada en el horno la temperatura prevista y acumulado el vacío máximo posible en los depósitos (3 mm de mercurio), las operaciones a realizar, son las siguientes:

- 1.^a Colocación de la pieza de Pt-Rh, portadora de las pastillas filtrante y de clínker, en el extremo superior del tubo de cerámica-circonio, H (fotografía 3).
- 2.^a Giro de la pieza T-R sobre el eje S, hasta que el dispositivo filtrante emboque el tubo del horno (fotografía 1). Acoplamiento, mediante los tornillos W y N (fotografía 3), de la posición del eje C, determinante de la trayectoria ascendente del tubo H. La posición del eje C debe ser tal que coincidan los ejes del tubo del horno y del tubo H, portador del dispositivo filtrante.
- 3.^a Elevación, mediante el mecanismo movido por la manivela A, del conjunto filtrante-separador hasta colocarlo en la zona de máxima temperatura del horno. A continuación se acoplan, mediante el tapón de caucho de silicona entubado, los elementos acumuladores de vacío al extremo inferior del tubo de cerámica-circonio portador del conjunto filtrante-separador. Se mantiene todo el sistema en esta posición elevada el tiempo necesario para que tenga lugar la primera fusión o hasta que la fase líquida evolucione, en su reacción, con el sólido presente. En este trabajo el tiempo de permanencia fue de 30 minutos.
- 4.^a Transcurrido el tiempo previsto se abre la llave D, con lo que se establece la depresión que da origen al proceso. La diferencia de presión impulsa la pastilla de clínker hacia abajo, entrando en contacto con la pastilla filtrante.

Abierta la llave D, el aire va entrando rápidamente en los depósitos manteniéndose un vacío inferior a los 500 mm de Hg durante 2-3 minutos (fig. 3). La bomba de vacío puede mantenerse en funcionamiento durante esta operación, o bien desconectarse, cerrando la llave E. La diferencia entre uno y otro caso apenas es apreciable en el ámbito de vacíos inferiores a 500 mm de Hg.



Fotografía 7



Fotografía 8

El resultado final de la operación de extraer la fase líquida del clínker, puede observarse en las fotografías 7 y 8.

BIBLIOGRAFIA

- (1) MAXIM M. SICHOV: Problem of admixtures. Proceedings V Int. Symp. Chem. Cement. Tokio 1968, Vol. I, p. 157.
- (2) BUTT Y. M., TIMASHEV V. V. y OSOKINE A. P.: The Mechanism of clinker formation processes and the modification of its structure —Principal paper— VI International Congress on the Chemistry of cement. Moscow 1974.
- (3) TIMASHEV V.V., ALBAC B. S., OSOKINE A. P.: Influencia de la composición y propiedades del baño fundido sobre los procesos de sinterización en fase líquida de mezclas de materias primas para la elaboración del cemento portland-Z.P.K., URSS Sept. 1976 v49,n9.
- (4) NEWKIRK, T. F. en BOGUE R. H.: The Chem. of Port. Cement, 306-308 Reinhold Publ. Corp. 1955.
- (5) ZOZULYA P. V., UPOLOVNIKOV A. B. y WACHTLER H. J.: Supplementary Paper VI International Congress on the Chemistry of cement. Moscow 1974.
- (6) MUÑOZ MARTIALAY, R.: —Permeabilidad al aire del hormigón— Monografía núm. 332 del I.E.T.c.c.