

Ahorro de energía en la clinkerización empleando CaF_2 y CaSO_4 como mineralizadores. Estudio de la fluorellestadita

M.^a TERESA BLANCO-VARELA y TOMÁS VAZQUEZ
Drs. en Ciencias Químicas, IETCC

INTRODUCCION

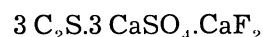
El clinker portland está compuesto esencialmente por cuatro fases: alita, belita, fase aluminica y fase ferrítica, que se corresponden de forma aproximada con C_3S , C_2S , C_3A y C_4AF (*), respectivamente. Estas dos últimas (“fundentes”) tienen como misión principal el facilitar la formación de los hidráulicamente activos, C_3S y C_2S . Es decir, su aportación a las resistencias mecánicas del cemento hidratado es prácticamente despreciable.

Aquellas fases (C_3A y C_4AF) se forman en el horno a partir de los crudos empleados (generalmente caliza y arcilla); su coste energético es elevado ya que además del que precisen para su síntesis les es necesaria una alta proporción de CaO . Este óxido proviene a su vez de la descarbonatación del CaCO_3 , que es el proceso químico que mayor energía consume en la clinkerización.

Por ello, una forma que a priori sería válida para ahorrar energía en la fabricación de cemento es la de sustituir total o parcialmente la “fase líquida” ($\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$) tradicional por otra que no precisara tanto CaO , ni que se formara con tan elevado gasto de energía.

En el IETCC se ha estudiado (1) —y se prosigue en la actualidad— la posibilidad que tienen el CaF_2 y el CaSO_4 , conjuntamente, de formar “fase líquida” de tal naturaleza que aumente la capacidad de difusión de la cal para su reacción con la sílice y formación posterior de silicatos cálcicos y que, además, rebaje la temperatura de esa formación.

Una fase de gran estabilidad —con estructura apatítica— formada a partir de CaF_2 , CaSO_4 , CaO y SiO_2 , es la fluorellestadita que responde a la fórmula siguiente:



En el presente trabajo se estudia este compuesto aplicando las técnicas de Análisis Térmicos, Difracción de Rayos X, Espectroscopia Infrarroja y Microscopía Electrónica. Se contempla la posibilidad de que la fluorellestadita no sea un compuesto con relaciones molares fijas, sino con variación en esas relaciones.

(*) Se aplica la notación admitida en la Química de los Cementos, como sigue:

$2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}$; $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{AF}$; $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$; $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_3\text{A}$.

PARTE EXPERIMENTAL

La fluorellestadita se sintetizó a partir de CaCO_3 , SiO_2 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y CaF_2 , mezclados estequiométricamente. Se homogeneizaron en una mezcladora-turbula durante 2 horas y posteriormente se molió la mezcla en molino de ágata mecánico durante una hora.

La mezcla así preparada se calentó durante 16 horas, en crisol de platino, a una temperatura de 1.000°C en un horno Lecco de Laboratorio.

La muestra de fluorellestadita sintetizada como se acaba de indicar fue sometida a un calentamiento-enfriamiento en el horno de A.T. (*) en las condiciones siguientes:

- Velocidad de calentamiento = $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$.
- Temperatura máxima = 1.400°C .
- Sensibilidad de ATD = 200 microvoltios.
- Sensibilidad de TG = 100 miligramos.

Las condiciones del espectrofotómetro IR fueron las siguientes:

- Velocidad = $20\text{ cm}^{-1}/\text{minuto}$.
- Período = 1 segundo.
- Rendija = STD (3 mm en 3.000 cm^{-1}).
- Ganancia = 1,8 %.

(Las muestras fueron preparadas según la técnica de "célula de KBr").

Las correspondientes a difracción de rayos X fueron: 50 kV; 20 mA; $R_m = 8$; Cons. tiempo = 2.

Las muestras estudiadas por Microscopía Electrónica se metalizaron con baño de Au, de 400 Å de espesor.

RESULTADOS

La muestra preparada como se ha indicado se estudia por difracción de rayos X. Presenta las líneas características de la fluorellestadita (fig. 1; cuadro 1) sin aparición de picos correspondientes a otros compuestos.

El diagrama de AT (fig. 2) presenta en el curso del calentamiento un pico endotérmico a 1.250°C debido a la descomposición de la fluorellestadita y que probablemente es causado por una fusión incongruente de la misma en $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ y un líquido; a la temperatura

(*) Características de los aparatos empleados:

Análisis Térmico: Mettler, tipo A-1, n.º 57; con registro simultáneo de ATD, TG y TG expandida.

Espectrofotómetro IR: Beckman 4250, de doble haz, provisto de red y con posibilidad de registro entre 200 y 4.000 cm^{-1} .

Difracción de rayos X: Philips, PW 1540; estabilizado, con una potencia de 1 KW. Anodo de Cu.

Microscopía Electrónica: ISI, super III-A, con capacidad de 200.000 aumentos y poder de resolución de 70 Å.

de 1.390°C aparece un pico endotérmico que se debe a la transformación polimórfica del $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha\text{-C}_2\text{S}$, cuya temperatura está algo rebajada debido —posiblemente— a la existencia de iones en disolución sólida con el $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$.

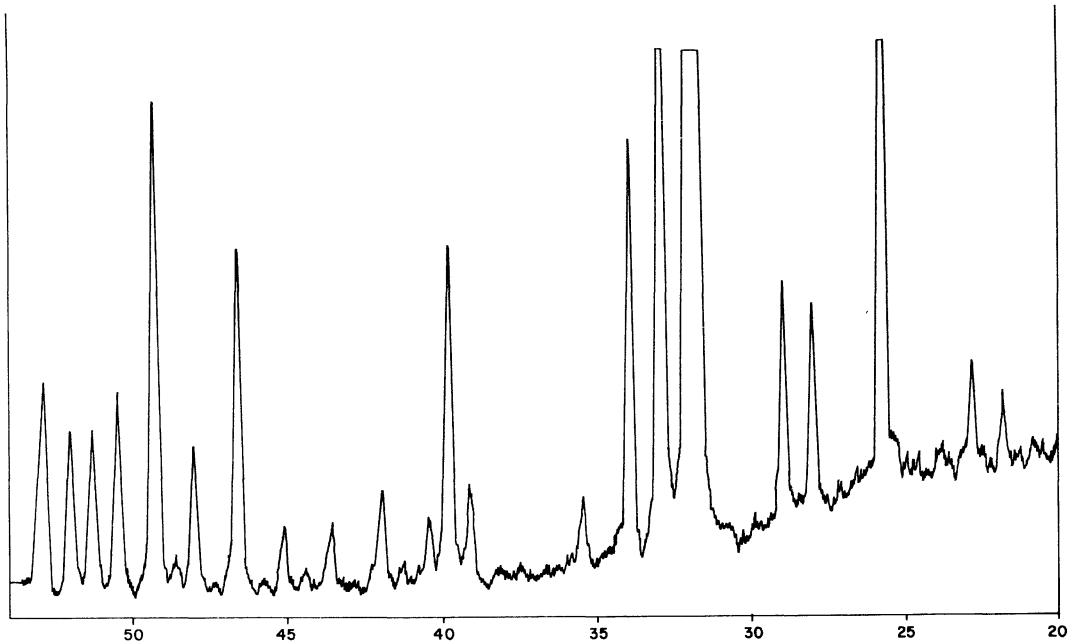


Fig. 1

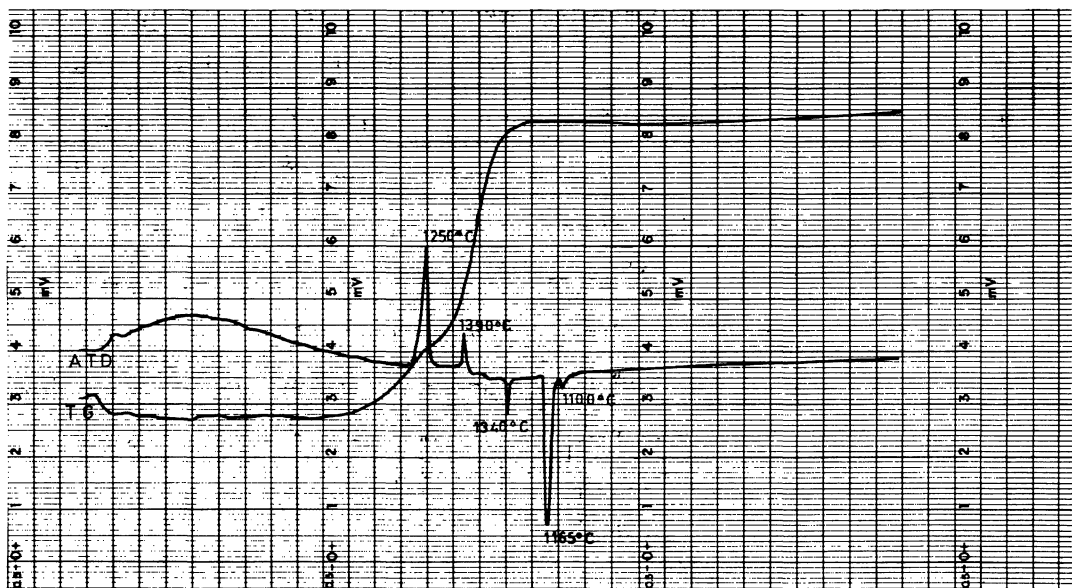


Fig. 2

En el enfriamiento, a la temperatura de 1.340°C aparece un pico exotérmico debido a la transformación $\alpha\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$; este pico sale a temperatura inferior a la habitual lo que puede deberse a la existencia de iones dentro de la red del $\alpha\text{-C}_2\text{S}$.

A 1.165°C se observa un nuevo pico exotérmico causado por la recristalización de la fluorelestadita.

A 1.100°C aparece un pequeño pico exotérmico cuya naturaleza es dudosa, pero dado que la muestra ha perdido parte de sus componentes a lo largo del calentamiento (pérdida de F⁻ y/o SO₃), se puede concluir que no corresponde a una transformación de la fluorlestadita.

CUADRO 1

Líneas de difracción características de 3 C₂S.3 CaSO₄.CaF₂

d	2 θ
4,07	21,82
3,46	25,72
2,82	31,70
2,79	37,06
2,72	32,90
2,64	33,92
2,26	37,85
1,948	46,58
1,80	50,40
1,77	51,20
1,75	51,90
1,72	52,80

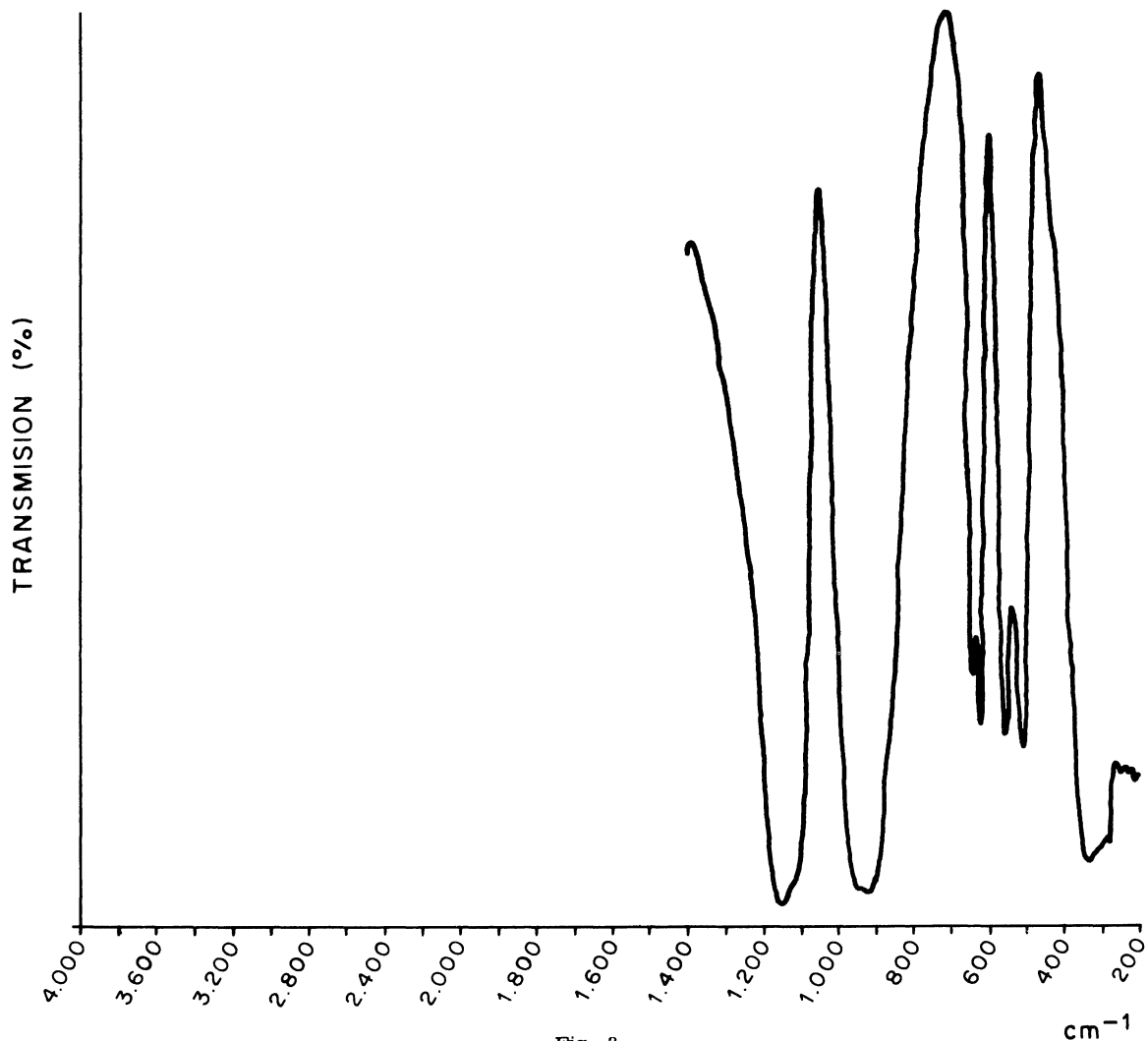


Fig. 3

La curva TG de este mismo diagrama indica que a la temperatura de 1.100°C comienza una lenta pérdida de masa en la muestra. A continuación esta pérdida se hace más intensa conforme se va aumentando la temperatura, existiendo una inflexión a 1.200°C.

El espectro IR del $3\text{C}_2\text{S}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot \text{CaF}_2$ se representa en la figura 3; en el cuadro 2 se dan las frecuencias y un intento de asignación de las bandas características.

CUADRO 2

Frecuencias de vibración correspondientes al $3\text{C}_2\text{S}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot \text{CaF}_2$

Frecuencia	Intensidad	Intento asig.	Frecuencia	Intensidad	Intento asig.
1.156	F		628	F	$\nu_4\text{-SO}_4$
1.130	F	$\nu_3\text{-SO}_4$	560	F	$\nu_4\text{-SiO}_4$
922-930	F	$\nu_3\text{-SiO}_4$	515	F	$\nu_4\text{-SiO}_4$
854	h	$\nu_1\text{-SiO}_4$	425	h	
648	m	$\nu_4\text{-SO}_4$	330	F	$\nu_2\text{-SiO}_4 + \text{SO}_4$

F = muy fuerte; m = media; h = "hombro".

Se midieron las absorbancias de las bandas $\nu_2\text{-SO}_4$ y $\nu_2\text{-SiO}_4$ en las frecuencias 515 cm^{-1} , 560 cm^{-1} , 628 cm^{-1} y 648 cm^{-1} . El método empleado para la medida es el de la línea base de Wrigh.

En la fig. 4 se representa el valor de las densidades ópticas medidas frente a la cantidad de muestra utilizada en cada medida, comprobándose que se cumple la ley de Lambert-Beer.

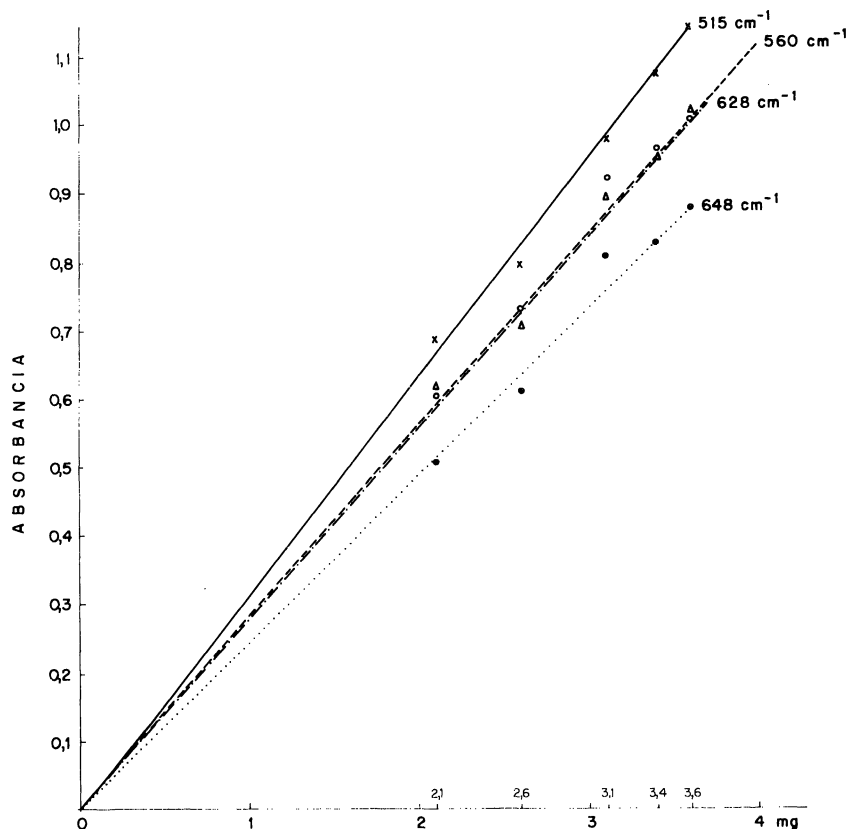


Fig. 4

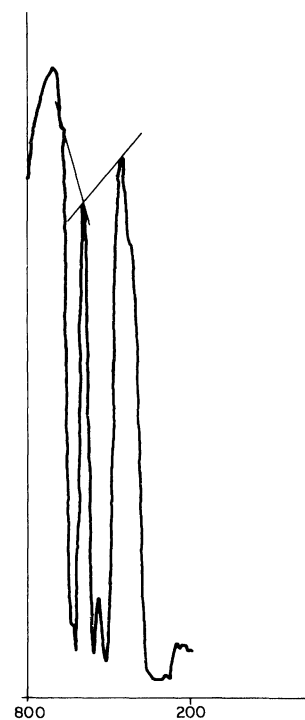


Fig. 5

En el cuadro 3 se dan los valores experimentales obtenidos utilizados para esta representación, las ecuaciones de las rectas ajustadas por mínimos cuadrados y el error cuadrático total.

CUADRO 3

mg muestra	Absorbancia (515 cm ⁻¹)	Absorbancia (560 cm ⁻¹)	Absorbancia (628 cm ⁻¹)	Absorbancia (648 cm ⁻¹)
2,1	0,66	0,61	0,64	0,51
2,6	0,77	0,74	0,75	0,62
3,1	0,97	0,90	0,92	0,75
3,4	1,06	0,97	0,98	0,83
3,6	1,14	1,06	1,06	0,88
Ecuaciones rectas	$y = 0,326408 x + 0,046166$	$y = 0,295040 x + 0,017319$	$y = 0,280161 x + 0,040724$	$y = 0,249062 x + 0,019224$
Error cuadrático total	0,001640	0,000643	0,000893	0,000129

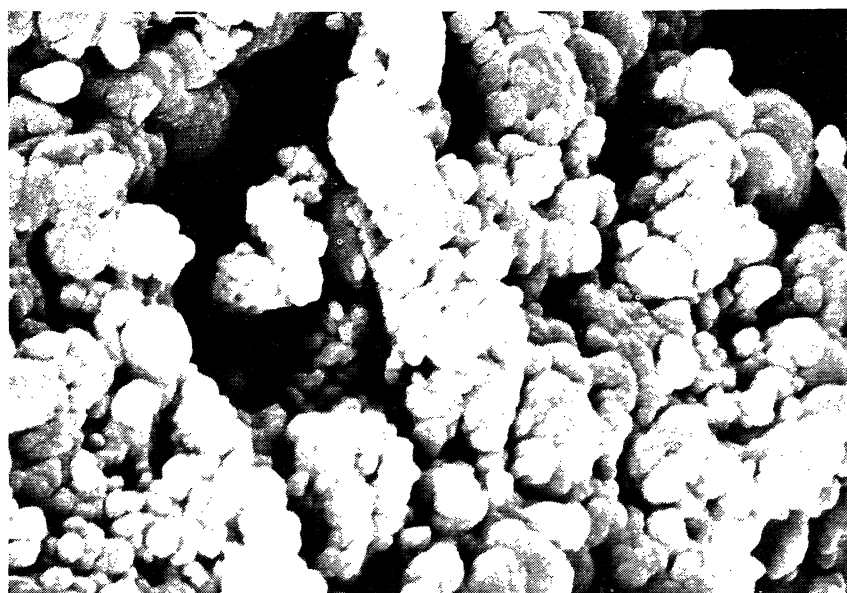


Foto 1
Fluorellestadita × 1.500.

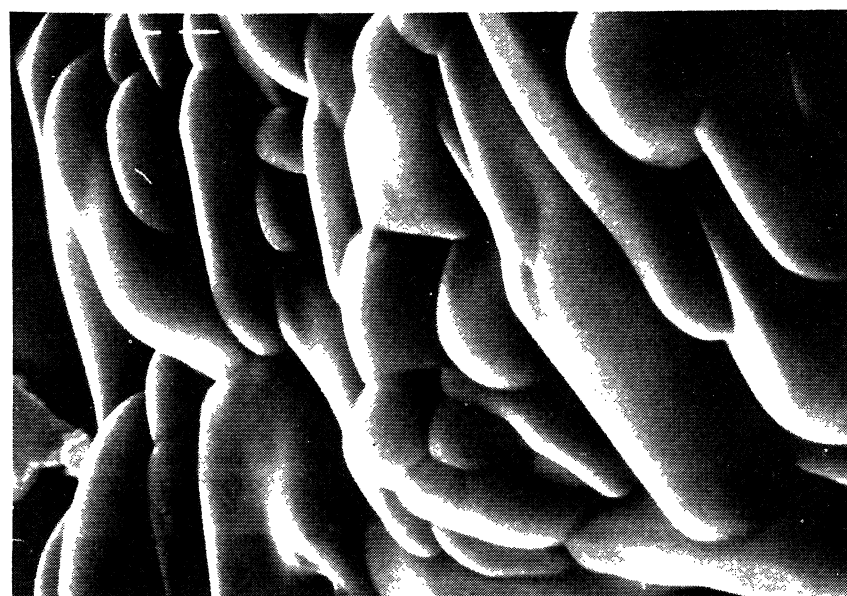


Foto 2
Fluorellestadita × 4.500.

En la figura 5, a título de ejemplo, se representan las bandas medidas con las líneas base utilizadas, entre los mínimos de absorción 450 cm^{-1} , 596 cm^{-1} y 660 cm^{-1} .

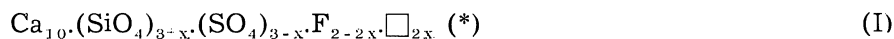
La muestra se estudió por microscopía electrónica. En las fotografías 1 y 2 se dan las imágenes de la fluorellestadita.

Dado que en las frecuencias en 515 cm^{-1} y 628 cm^{-1} absorben también los silicatos cálcicos y sulfatos cálcicos, respectivamente, el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer es una demostración adicional de la pureza de la fluorellestadita.

El valor medio de la relación de las densidades ópticas calculadas para las bandas de absorción en 560 cm^{-1} y 648 cm^{-1} es de $1,19 \pm 0,02$. Se toma para este valor la media de la relación absorbancia en 560 cm^{-1} /absorbancia en 648 cm^{-1} para los cinco puntos (2,1; 2,6; 3,1; 3,4; 3,6 mg).

ESTUDIO DE LA FLUORELLESTADITA "ALTA EN SILICATOS"

Con el fin de comprobar que la fluorellestadita no es un compuesto estequiométrico con relaciones molares fijas, sino que se trata de una disolución sólida cuya fórmula se representa (2), como hipótesis de trabajo, según:



en la que x puede alcanzar un valor mínimo de 0 (**),

se prepararon una serie de muestras en las mismas condiciones indicadas para la fluorellestadita estequiométrica, que respondían a composiciones de la fórmula en las que x variaba entre 0 y 0,9.

Los difractogramas de estas muestras señalan que todas poseen las líneas características de la fluorellestadita.

Las muestras cuyas composiciones responden a un valor de x superior a 0,8 presentan, además, las líneas de difracción características de C_2S .

Las muestras cuyas composiciones responden a un valor de x inferior a 0,6, presentan únicamente las líneas de difracción características de la fluorellestadita. Los espectros IR de estas mismas muestras son los característicos de la fluorellestadita, pero con diferencias significativas.

Las bandas correspondientes a $\nu_3\text{-SO}_4$ (zona de $1.100\text{-}1.200\text{ cm}^{-1}$) aparecen con un aspecto muy similar al de la fluorellestadita de relación molar $\text{SiO}_4/\text{SO}_4 = 1$, es decir en la que el valor de x en la fórmula (I) es igual a cero, con la particularidad de una disminución en la intensidad de la banda que absorbe hacia 1.120 cm^{-1} . Asimismo, se observa una variación en la absorción relativa de las bandas correspondientes a vibraciones S-O y Si-O.

A título de ejemplo se han estudiado las muestras de composición $x = 0,4$ y $x = 0,6$ de la forma siguiente:

— Se hicieron comprimidos de KBr con pesadas de 1,9-2,4-2,5-2,9-3,1 y 3,3 mg de muestra.

(*) El símbolo \square de la fórmula representa las vacantes de los puntos de halógeno que se han de liberar para un correcto balance de cargas.

(**) Como se expresa, la fórmula se da como mera hipótesis de trabajo. Un estudio específico se realizará en próximos trabajos.

— Al igual que con la fluorellestadita pura se midieron las absorbancias de las bandas en 560 y 648 cm^{-1} .

— Se relacionaron estas absorbancias.

Los resultados obtenidos en la relación de absorbancias muestran obviamente, que ésta se mantiene prácticamente constante, para una misma muestra.

El valor resultante de esta relación es de $1,29 \pm 0,005$ para la muestra 1 y de $1,36 \pm 0,005$ para la muestra 2.

Es de destacar que las diferencias entre uno y otro tipo de fluorellestadita se reflejan espectroscópicamente por el aumento o disminución de la intensidad relativa de determinadas bandas de absorción. No se acompaña a estas variaciones ni aparición de nuevas bandas ni desaparición o desplazamiento de bandas preexistentes. Por consiguiente se puede afirmar que en las muestras 1 y 2 existe fluorellestadita con mayor contenido en C_2S del que correspondería a la fórmula estequiométrica $3 \text{C}_2\text{S} \cdot 3 \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaF}_2$.

El valor máximo de x en la fórmula (I) estará comprendido entre 0,6 y 0,8. La sustitución se realiza sin alteración en la estructura apatítica del compuesto.

ESTUDIO DE LA FLUORELLESTADITA "ALTA EN SULFATOS"

A continuación se estudia la posibilidad de que en la estructura de la fluorellestadita se produzcan sustituciones isomórficas de tetraedros SiO_4 por tetraedros de SO_4 que darían lugar a disoluciones sólidas que pudieran responder a la misma fórmula (I), en la que x tomara valores negativos.

CUADRO 4

Fluorellestadita "alta en sulfatos"

n.º muestra	Proporción teórica
1	2,9 $\text{C}_2\text{S} \cdot 3,1 \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaF}_2$
2	2,8 $\text{C}_2\text{S} \cdot 3,2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaF}_2$
3	2,7 $\text{C}_2\text{S} \cdot 3,3 \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaF}_2$
4	2,6 $\text{C}_2\text{S} \cdot 3,4 \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaF}_2$

El método de trabajo empleado fue similar al ya descrito. Las muestras se prepararon también de forma similar. En el cuadro 4 se dan las proporciones teóricas resultantes. En el cuadro 5 se resume el resultado obtenido por difracción de rayos X.

C U A D R O 5

n.º muestra	Análisis mineralógico	DRX
1	3 C ₂ S.3 CaSO ₄ .CaF ₂	
2	3 C ₂ S.3 CaSO ₄ .CaF ₂	CaSO ₄
3	3 C ₂ S.3 CaSO ₄ .CaF ₂	CaSO ₄
4	3 C ₂ S.3 CaSO ₄ .CaF ₂	CaSO ₄

Es decir, todas las muestras dan difractogramas en los cuales aparecen las líneas características de la fluorellestadita; además las muestras 2, 3 y 4 contienen algo de CaSO₄.

Todos los espectros IR muestran las bandas asignadas a la fluorellestadita. En los correspondientes a las muestras 3 y 4 aparecen claramente bandas en 593 y 615 cm⁻¹ características de CaSO₄ libre (fig. 6, cuadro 6). Las muestras 1 y 2 dan a esos mismos números de onda inflexiones poco definidas que pueden ser debidas a las mismas bandas de CaSO₄ fuertemente enmascaradas por las intensas correspondientes a S-O de la fluorellestadita.

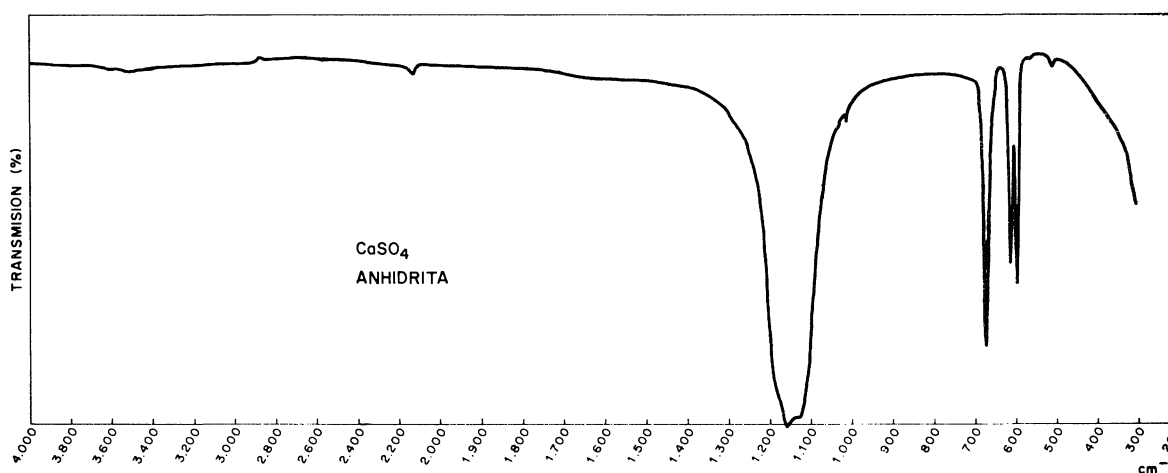


Fig. 6

Con el fin de comprobar categóricamente las posibles interacciones estructurales del CaSO₄ sobre la fluorellestadita se midieron las absorbancias de las bandas en 560, 628 y 648 cm⁻¹.

Por el estudio de los resultados obtenidos, la relación de las absorbancias ν_2 -SO₄ (648 cm⁻¹) y ν_2 -SiO₄ (560 cm⁻¹) dan valores constantes $1,19 \pm 0,02$, lo que indica que en todos los casos la relación entre silicatos y sulfatos es la misma; es decir, no hay sustituciones SO₄ → SiO₄.

Las medidas de las absorbancias debidas a vibraciones ν_2 -SiO₄ (560 cm⁻¹) y ν_2 -SO₄ (620 cm⁻¹) demuestran que en esta última frecuencia hay solapamiento de bandas debido a vibraciones del tipo ν_2 -SO₄ de fluorellestadita y de CaSO₄ libre.

C U A D R O 6

Frecuencias de vibración correspondientes al CaSO₄

Frec.	Inten.	Asig.	Frec.	Inten.	Asig.	Frec.	Inten.	Asig.
2.230	D	2 ν_3 -SO ₄	1.130	f	ν_3 -SO ₄	666	h	ν_4 -SO ₄
2.130	D	$\nu_1 + \nu_3$ -SO ₄	1.012	D	ν_1 -SO ₄	615	f	ν_2 -SO ₄
1.158	F	ν_3 -SO ₄	673	f	ν_4 -SO ₄	593	f	ν_2 -SO ₄

F = muy fuerte; f = fuerte; h = "hombro"; D = muy débil.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

La presencia de CaF₂ y CaSO₄ en el proceso de clinkerización del cemento portland conduce a la formación de fluorellestadita. De la actuación conjunta de estos mineralizadores se puede esperar que sean capaces de sustituir parcialmente al C₃A y C₄AF como fundentes en las reacciones de clinkerización portland, con gran ventaja en el ahorro energético.

De los estudios realizados en el presente trabajo se concluye:

1.º Se asume como hipótesis de trabajo para el estudio de la fluorellestadita la fórmula Ca₁₀(SiO₄)_{8+x}(SO₄)_{8-x}F_{2-2x}□_{2x}. Existe la posibilidad de sustituciones isomórficas de los tetraedros SO₄ por SiO₄, sin que la estructura apatítica del compuesto sufra alteraciones.

La espectroscopía de absorción infrarroja es una técnica muy adecuada para el estudio de aquellas sustituciones.

2.º El límite máximo en las sustituciones SO₄ → SiO₄ está en valores de x (de la fórmula dada en 1.º) comprendidos entre 0,6 y 0,8.

3.º El límite mínimo de x es cero sin que pueda tomar valores negativos, al no existir sustituciones isomórficas de tetraedros de SiO₄ por tetraedros de SO₄.

BIBLIOGRAFIA

- (1) M.ª TERESA BLANCO VARELA: Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Químicas de Valladolid. Octubre 1980.
- (2) PLIEGO-CUERVO, Y. B. y GLASSER, F. P.: Cement and Concrete Research. 8, 445-460 (1978).