

## el revestimiento refractario en la industria del cemento

**ANTONIO SARABIA**

Ingeniero Industrial. Director Técnico de Sociedad A. E. Cementos Portland

Conferencia pronunciada en Barcelona, el pasado mes de noviembre, con motivo de la II Reunión Técnica de la Sección de Refractarios de la Sociedad Española de Cerámica.

Un horno para cemento es, en esencia, una entidad realizada con el fin de que, en su seno, se desarrolle un proceso de transformación sobre materiales de naturaleza y preparación adecuadas para conseguir que los óxidos de calcio, silicio, aluminio y hierro, por ellos aportados, adquieran una nueva disposición estructural que implica la aparición de nuevos compuestos químicos, cristalizados en el seno de un vidrio fundido. El producto obtenido, universalmente conocido por clinker de cemento Portland (refiriéndose al más característico), es el resultado de la «congelación», por enfriamiento rápido en el horno mismo, del sistema nuevo en equilibrio a la alta temperatura de su producción.

Todo proceso de transformación material supone la realización de otro energético, en el que cierta cantidad de energía experimenta un cambio formal.

En el horno para cemento, en la fase específica del proceso, paso de óxidos presentes a clinker, se requiere la evolución de energía térmica a química e inversamente. Esta evolución sólo se consigue a temperatura del orden de 1.500° C, variable según la composición y propiedades de las sustancias de partida y esa afirmación da carácter, en cierto sentido, al horno: En alguna región del mismo, la masa en reacción ha de alcanzar, de modo ineludible, una temperatura de aquel orden para llegar a ser «clinker».

Toda entidad que ha de realizar una función específica, ha de estar diferenciada del ámbito en que está situada. Por tanto, el horno para cemento, séame permitida la palabra, ha de tener «piel» y de ella voy a ocuparme ante vuestra amable atención, ya que vuestro interés de ceramistas y el mío de cementero convergen, por lo menos, en una de las partes de aquella.

En el intento de hacer más clara mi exposición, voy a servirme de la información que ofrece un horno industrial para cemento, en régimen, a través de los gradientes térmicos, considerados a lo largo del horno, del material en reacción en la cara interior de su «piel» y de los gases que lo recorren como vehículo de la energía a disposición del proceso, si aquella se suministra por combustión del carbón o cualquier otro combustible líquido o gaseoso. La figura número 1, publicada por M. A. Folliot (1), reproduce el curso de los gradientes referidos, en un horno rotatorio, para cemento, vía «húmeda».

La línea correspondiente al material en reacción, en líneas generales, caracteriza tramos de horno en los que se realizan distintos procesos y que en el léxico cementero se designan como:

Z O N A D E	TEMPERATURAS
Secado ... ..	Entre 20 y 100° C
Deshidratación (y calefacción preliminar) ... ..	» 100 y 600° C
Calcinación ... ..	» 600 y 950° C
Cocción (reacción y clinkerización) ... ..	» 950 y 1.450° C
Enfriamiento (prolongado fuera del horno en el enfriador).	» 1.450 y 1.100° C

En esas designaciones se engloban procesos complejos, cuya descripción no creo interesante en este momento. Solamente quiero llamar vuestra atención sobre la región del horno que he designado como zona de cocción, pues en ella, por razón de la alta temperatura requerida, por la aparición de fase líquida que hace posible la realización característica del proceso, se exigen a la «piel» condiciones de trabajo más extremadas, con gran diferencia, que en el resto del horno.

I. régimen 200 t/día. - II. régimen 100 t/día

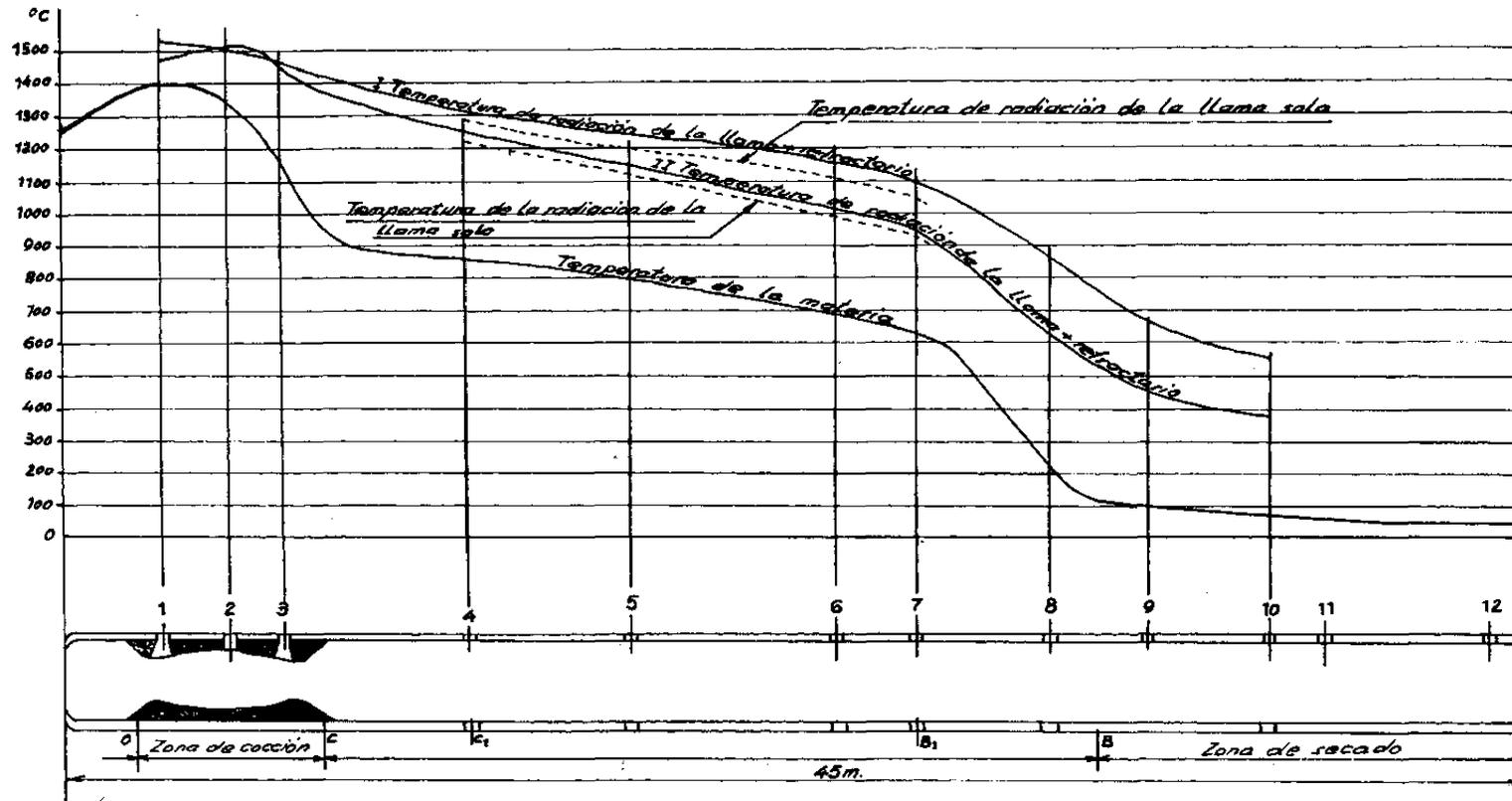


Fig. 1.—Gradiente de temperatura a lo largo de un horno para cemento.

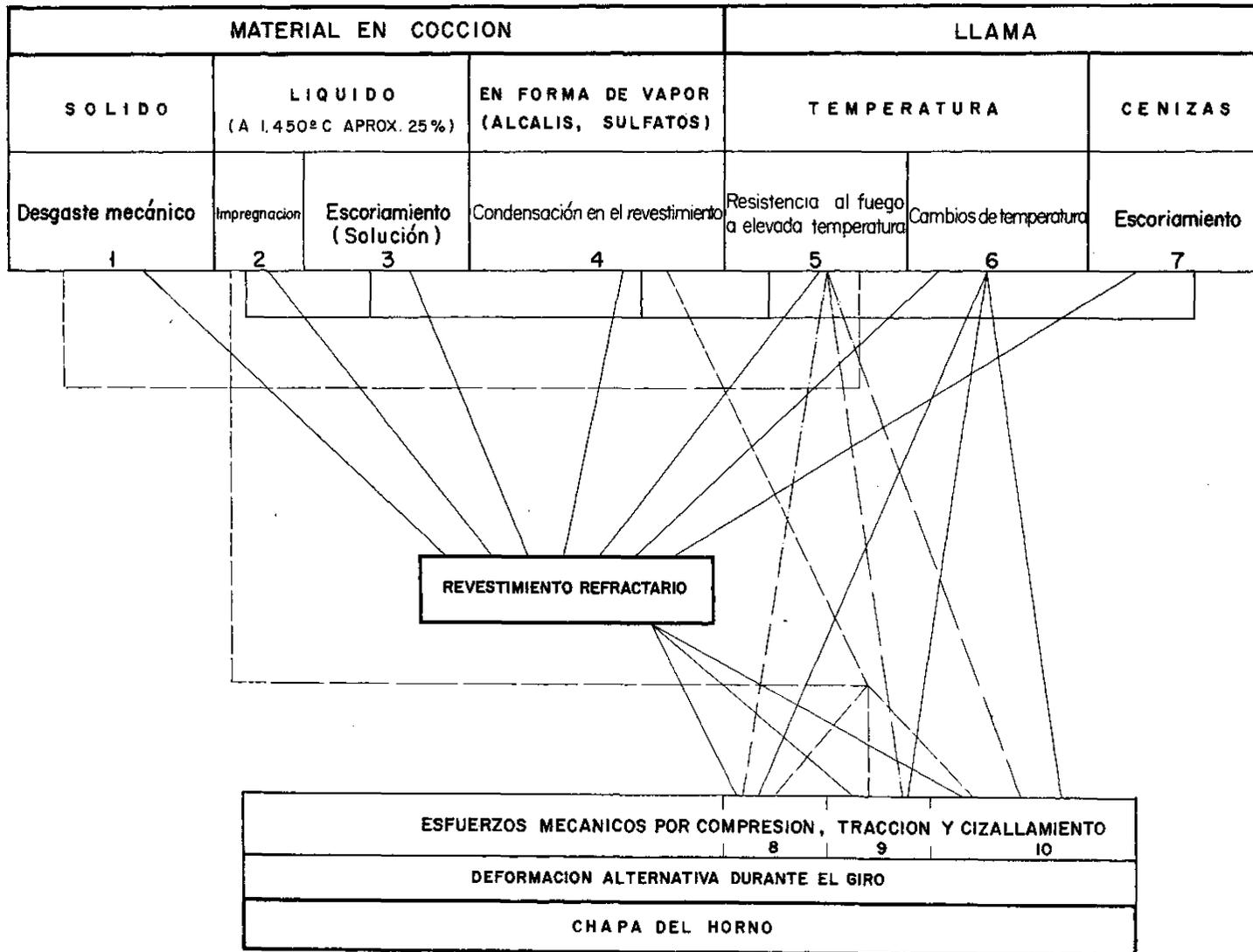


Fig. 2.—Foliaciones sobre la «piel» del horno de cemento.

La zona de cocción, rodeando la llama del mechero de combustión, es, por decir así, el «crisol» o «laboratorio» del horno rotatorio para cemento. En el vertical, las condiciones de marcha del proceso establecen una zona análoga con las mismas exigencias.

El resto del horno sirve para realizar operaciones previas al proceso de clinkerización, secado, descomposición de minerales arcillosos y descarbonatación de la caliza, principalmente.

En la tecnología moderna de producción de cemento, aunque formando unidad con un tubo rotatorio, aquellas operaciones previas tienen lugar a veces en dispositivos externos a aquél (Intercambiadores Humboldt, Parrilla Lepol, Recuperadores Miag, Smidth, etc.).

Aunque no muy extendidas, o en período de estudio de aplicación, existen tecnologías de producción del cemento, en las que el horno ni es el rotatorio ni es el vertical clásico (Parrilla Lurgi, proceso Picel, cemento fundido al horno eléctrico, etc.).

Si a la observación del gradiente de material a lo largo del horno, sumamos la del gradiente de la cara interna del mismo, podemos adelantar una conclusión importante: En el horno rotatorio, el paramento interior de la «piel» del horno se halla sometido a variaciones de temperatura de frecuencia del orden de una vez al minuto y de una cuantía relativamente elevada, aunque quizás un poco inferior que la que se deduce de la figura 1, por razón del método empleado por Polliot para definirla.

La «piel» del horno rotatorio de cemento y, también, la del vertical, se compone de:

- 1.º El cilindro de chapa.
- 2.º El material refractario.
- 3.º La «costra» o «incrustación» (en la región en que se produce, precisamente la que hemos llamado de «cocción»).

Estimo que los tres elementos son interdependientes, de modo inevitable.

El fallo de cualquiera de ellos implica el fallo de los demás. Su correcto funcionamiento, como unidad, representa para el horno la actividad ininterrumpida por largas temporadas.

Conjuntamente, chapa, refractario y «costra», han de hacer frente a las sollicitaciones originadas por la realización del proceso mismo. Conseguir un comportamiento eficaz del sistema, representa un factor importante en la economía del proceso cementero.

La figura 2, tomada de un trabajo de A. Majdic y H. E. Schwiete (2), resume, de modo gráfico, las sollicitaciones aludidas, su origen y las partes de la «piel» del horno que han de ser capaces de absorberlas.

La llama del mechero de combustión influye sobre la «costra» y el refractario por razón de las variaciones de su temperatura y por su contenido en cenizas, si el combustible es carbón. También sobre la chapa, a través de las variaciones experimentadas por el refractario en contacto con ella.

El material que avanza a lo largo del horno origina:

Por sus partes sólidas, desgaste del refractario por rozamiento, más acentuado en la zona de enfriamiento por la dureza del clínker.

Por su parte líquida (25 % a 1.450° C), imbibición y escorificación del refractario, equivalente a decir agresión química de aquél.

Por su parte gaseosa (sublimación de álcalis, en las zonas más calientes) condensaciones que dan lugar a modificaciones en la región del refractario, en contacto con el material, que se difunden en aquél.

Cada punto de la «piel» del horno rotatorio sufre—como ya dijimos—una vez por minuto, aproximadamente, la acción de un cambio de temperatura del orden de 200° C. En su movimiento rotatorio acumula calor radiado por la llama del mechero, para cederlo al material que rueda sobre ella.

Vuelvo a insistir en que el rozamiento, la agresión química, las condensaciones, etc., directamente sufridos por el refractario, o por el refractario más la costra, influyen sobre la chapa y, recíprocamente, como justificación de hablar ante ustedes de la «piel» del horno, en lugar de sólo de uno de sus componentes como podría correctamente deducirse del título con que anuncié esta colaboración mía, a sus trabajos, en esta II Reunión de la Sociedad Española de Cerámica.

Y paso a ocuparme de las condiciones que cada parte de la «piel» ha de satisfacer para llenar su cometido.

## **El tubo de chapa**

El horno rotatorio es una viga continua que gira. Se sustenta en pares de rodadura constituidos, generalmente, por un aro y dos rodillos de apoyo. Los espesores de la chapa, a lo largo del horno, son dimensionados, en general, con coeficientes de seguridad, cada día más elevados, para quedar a cubierto de imprevisibles desviaciones de funcionamiento con relación a la marcha supuesta en el proyecto de construcción. Los hornos de cemento, en general, son ampliamente resistentes a las sollicitaciones por flexión, por esfuerzo cortante y por torsión. No puede decirse lo mismo de las deformaciones de su sección transversal. La forma de equilibrio de una cualquiera no es el círculo pretendido en su construcción, sino una elipse modificada en los apoyos (fig. 3) de modo profundo, según Bohman (3).

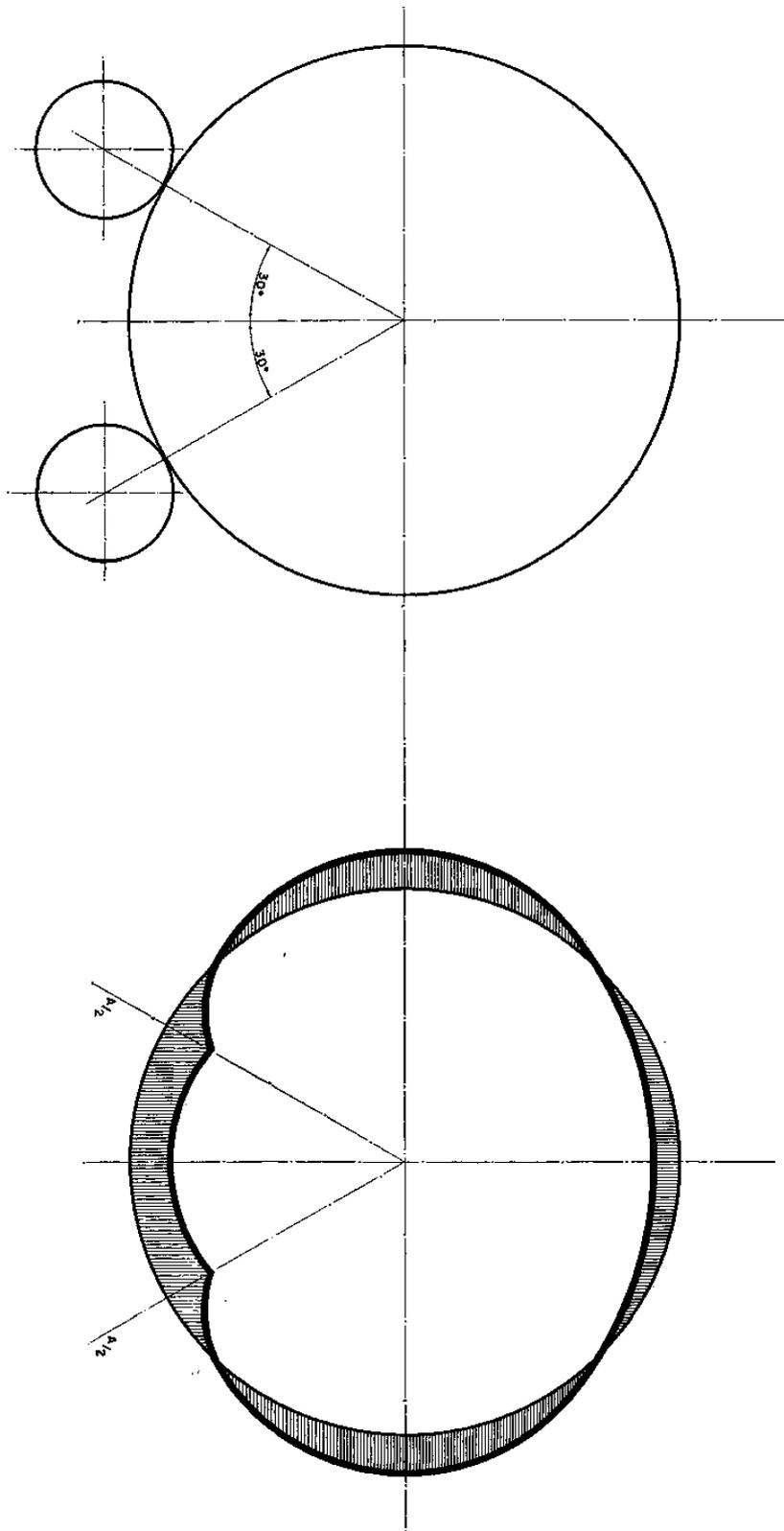


Fig. 3.—Deformación del tubo del horno, modificada por los apoyos.

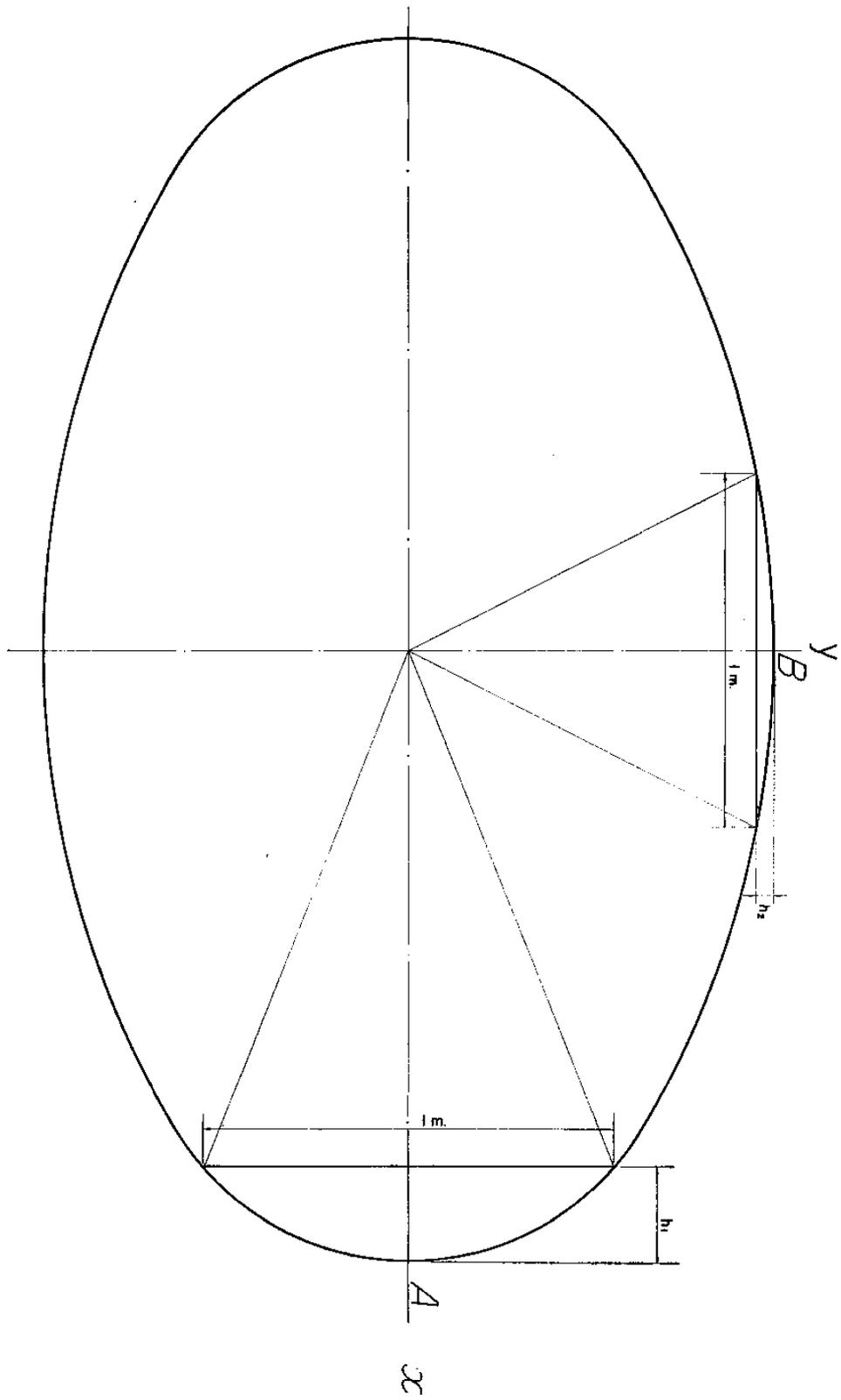


Fig. 3a.—Figura de equilibrio (lejos de los apoyos) del horno para cemento.

La desviación de forma de la sección, con relación al círculo imaginado en la construcción del horno, puede expresarse por la magnitud denominada «ovalidad» (en mm):

$$m = 2(a - b) \left\{ \begin{array}{l} a \text{ y } b = \text{semiejes de la elipse en que se convierte el círculo original,} \end{array} \right.$$

la cual puede determinarse experimentalmente de modo cómodo, mediante un dispositivo llamado Shelltest, fabricado por Skanska Cementaktiebolaget.

El Shelltest es un compás de curvatura que define, entre puntas, una cuerda de un metro. Un tornillo situado en el punto medio del aparato permite medir, por su desplazamiento, las variaciones de la flecha de los distintos arcos abarcados en la curva intersección del plano de simetría longitudinal del aparato, con la superficie en que el aparato se apoya.

Si llamamos

$$\delta = h_1 - h_2$$

a la desviación máxima de las lecturas obtenidas al fijar el aparato sobre la chapa en un plano normal al eje del horno (fig. 3a), haciendo observaciones durante una vuelta (el Shelltest se fabrica para funcionamiento y registro automático), Rosenblad (4) obtiene la relación

$$m = \frac{4}{3} d^2 \cdot \delta, \text{ siendo } d = \text{diámetro libre del horno, en metros,}$$

que permite deducir la ovalidad en cualquier sección normal al eje del horno, a partir de la máxima desviación hallada en una vuelta de aquél, y establece la dependencia entre ovalidad, deformación leída con el Shelltest y diámetro del horno.

Este dispositivo para medir deformaciones del tubo del horno fue realizado por Skanska Cementaktiebolaget, precisamente para tratar de adquirir ideas netas, dentro del complicadísimo campo de la duración de los refractarios, en las fábricas del grupo, así como las causas que la limitan. Se trataba de descubrir si, entre deformación y duración del refractario, había o no una correspondencia, digamos, biunívoca.

Los resultados no han sido concluyentes, pero sí lo suficientemente interesantes, sin embargo, para haber llegado a establecer ciertas conclusiones acerca del tema que hoy nos ocupa, a la vez que proporcionar datos para la tecnología de fabricación de hornos (disposición de los pares de apoyo y rodadura, forma de la sección de los aros de apoyo, y fijación de éstos al tubo rotatorio).

Recientemente, H. Hilber (5) ha publicado, en forma gráfica (fig. 4), los resultados estadísticos de las observaciones realizadas con el Shelltest, orientados a dar idea de la dependencia entre ovalidad y duración del refractario, para buenas y malas condiciones de la costra. El autor hace constar que está convencido de que su intento puede parecer atrevido y que dará lugar a muchas discusiones. Señala, también, que los resultados se refieren al vestido refractario de la «zona» con ladrillos de magnesita, de espesor inicial de 180 mm, fabricados por vía ígnea o mediante aglomerante químico y colocados en hornos que trabajan por vía húmeda o seca. Los datos de partida para la figura tienen una antigüedad de tres años. Nueva información complementaria, recogida desde entonces, según el autor, parece que permite afirmar que existe correlación entre deformación de la chapa y duración de refractario, dentro de una «dispersión» técnicamente aceptable.

Como orientación, Hilber, en su trabajo, establece que, para buenas condiciones de formación de costra, la «ovalidad» puede llegar a 20 mm si el diámetro está entre 3-3,50 metros. Con malas condiciones de mantenimiento de la costra (p. e., destrucción del ladrillo por derrumbamiento de trozos de aquélla, destrucción de la misma por defectuosa conducción del horno u originada por trabajo excesivo de la chapa), la ovalidad no debe pasar de 5 a 10 mm. Diámetros de horno mayores exigen ovalidades más pequeñas.

La consideración de la ovalidad de la sección del horno nos ha llevado a darnos una razón más, a nuestro juicio, en la limitación práctica de la altura de los ladrillos del vestido de los hornos, limitación aceptada por los cementeros y hasta recogida en algunas normas oficiales.

La figura 5 contiene, gráficamente, nuestro intento de explicación.

La deformación del tubo implica la tendencia a penetrar cada dovela en la contigua, y las expresiones de correlación entre deformación, módulo elástico del material refractario e intensidad de la acción creada por la deformación, equilibrada solamente por la resistencia que aquél ofrezca, llevan a la conclusión de que la acción es proporcional a la altura de la dovela. Esta acción tiende a «cortarlas» por la proximidad a la cara ofrecida al interior del horno, con intensidad proporcional a su altura.

La acción será tanto más manifiesta cuanto mayor sea la ovalidad adquirida por la sección transversal y que, según lo visto anteriormente, es función creciente con el cuadrado del diámetro del horno.

## Refractario

El refractario, que en general se dispone directamente sobre la chapa, ha de cumplir las siguientes funciones:

1. Aislar térmicamente el recinto interior del horno del medio ambiente, a través de la chapa, buena conductora del calor.

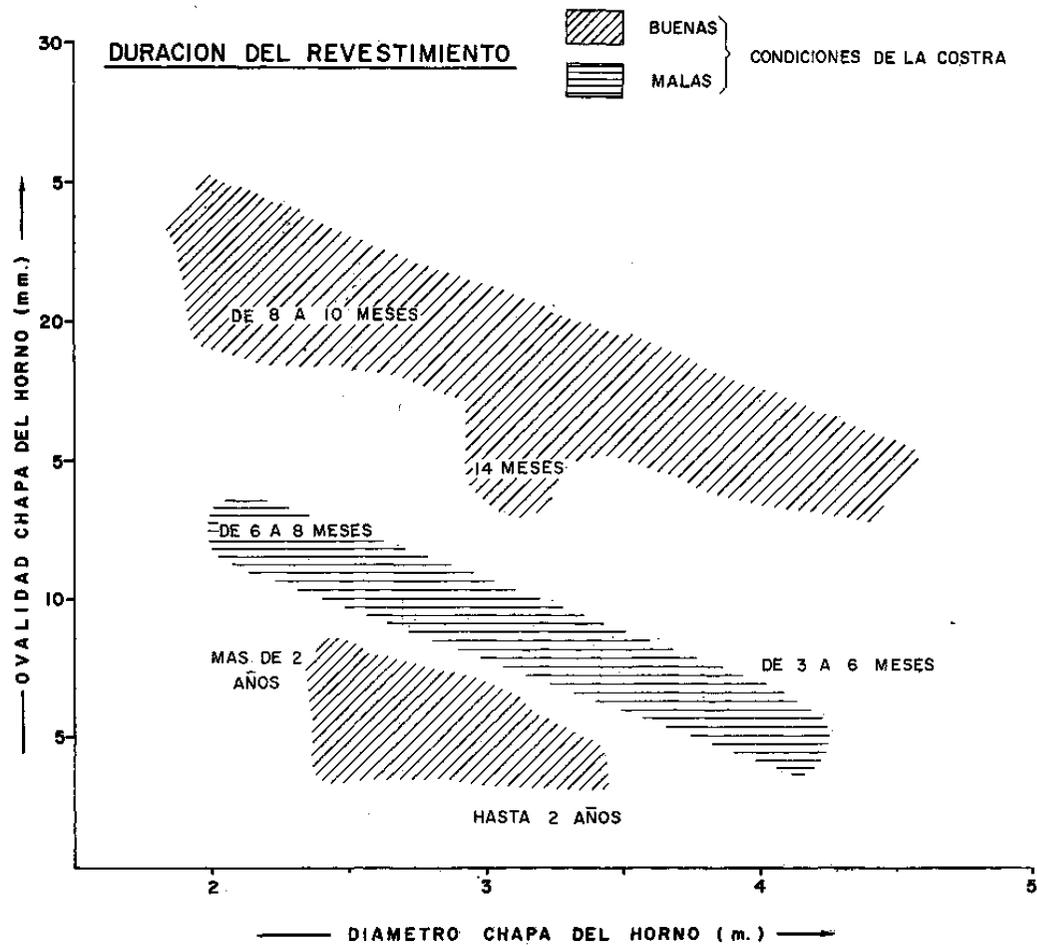


Fig. 4. Diámetros, deformación transversal de la sección del horno y costra.

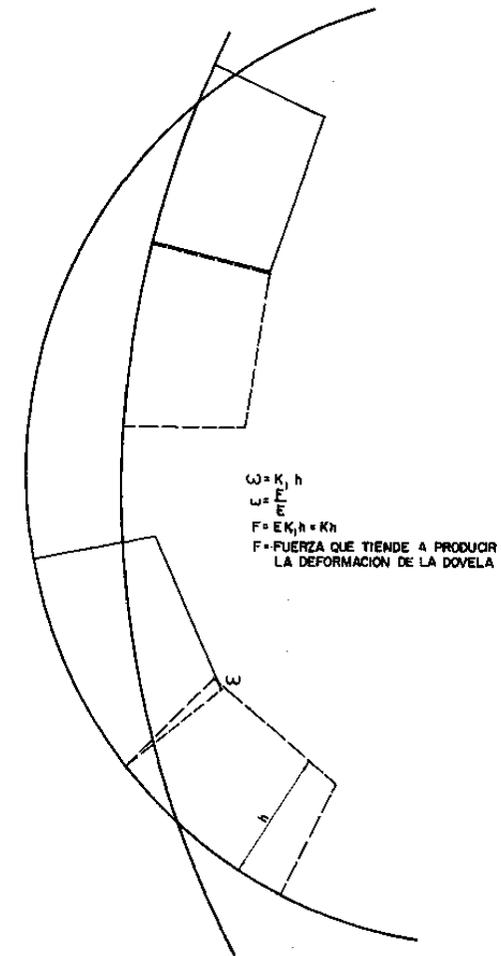


Fig. 5.—Altura de dovela y deformación del horno.

2. Constituir un buen sustrato para la iniciación de la formación de costra y su conservación en la zona donde aquélla se establece (zona de reacción y clinkerización).

3. Permitir al horno una actividad con el mayor intervalo de tiempo posible y con un espesor tal que dé lugar a un gradiente de temperatura que haga que la de la chapa no alcance valores inadmisibles, para su integridad (aparición de la «rosa» o «roseta», equivalente a incandescencia de aquélla, en léxico cementero).

Los gradientes térmicos, a lo largo del horno, para los gases, material en reacción y refractario o refractario más costra, suministran un criterio útil para determinar las directrices de preparación de un vestido para hornos de cemento.

Las zonas de secado y deshidratación no requieren otras condiciones que las que suele ofrecer un buen ladrillo cerámico, bien cocido y duro, para hacer frente al trabajo de rozamiento por el polvo o por la pasta y las cadenas (vía húmeda).

La zona de calcinación requiere ya un material de confección más cuidada (temperatura del orden de 1.000°C), tratado térmicamente, de modo tal, que ya no puedan aparecer contracciones ulteriores.

Su duración, generalmente, es muy dilatada como en el caso de la zona de secado y deshidratación, pues no sufre de modo apreciable efectos de agresión química por razón de no aparecer en el crudo, en esa región del horno, fase líquida ni temperatura suficientemente elevada que pueda dar lugar a reacciones en estado sólido, entre crudo y ladrillo, de velocidad medible.

En estas regiones del horno suele acentuarse el aislamiento térmico ofrecido por el revestimiento refractario propiamente dicho, interponiendo, entre él y la chapa, un ferro de poco espesor característicamente aislante (ladrillos ligeros muy absorbentes), o bien aplicando, como vestido para esa zona, ladrillo cerámico fabricado en condiciones tales que presente gran cantidad de huecos en su masa para lograr una elevación de su poder aislante. Con ello se consigue limitar la pérdida, en cierta cuantía, del calor que pasa a través de la «piel» del horno.

El vestido de la zona de enfriamiento ha de presentar, como diferenciación particular, gran resistencia a la abrasión, sollicitación específica de esa región del horno, por razón de la dureza del clinker (la influencia de la llama no es directa en esta zona). En esta región del horno, como en las de secado, deshidratación y calcinación, no parece justificada la nota principal que implica el vocablo «refractario», que aplicamos generalmente al vestido de un horno de cemento.

En la zona de clinkerización y reacción las sollicitaciones de origen térmico sobre el vestido del horno son las más rigurosas, pues en ellas se alcanzan las temperaturas más elevadas. Como las demás regiones a lo largo del eje del horno rotatorio, la «zona» sufre—como ya dijimos—la acción permanente de variaciones periódicas de temperatura (una por vuelta), de cuantía dada por la diferencia de temperatura de la pared del horno y del crudo en el momento de ponerse en contacto. Esto representa una exigencia que ha de llenar el refractario; ha de ser resistente al «choque térmico», cuyo efecto, si el material no es apto, se traduce en «desconchamiento» de la pieza.

La figura 1 permite obtener una orientación del valor del salto de temperatura entre pared y crudo, por consideración de los gradientes a lo largo del horno.

Por lo tanto, el vestido de esta zona, a la que antes llamé crisol o «laboratorio», la cual envuelve a la llama del mechero, adquiere temperaturas que ya justifican que el material de que haya de estar formado se le llame «refractario». Además, los ladrillos que constituyen el vestido tienen que conservar la integridad de su forma, sometidos a los esfuerzos que supone aguantar su peso propio, el del material que sobre él rueda y avanza y—como apuntamos—los engendrados por la deformación transversal del tubo y por su trabajo mecánico como viga.

La propiedad de resistencia a los esfuerzos de compresión, en caliente, exigida a los ladrillos, se mide por la temperatura a que se inicia su deformación plástica, que se la designa como reblandecimiento bajo carga.

A las exigencias punto de fusión y reblandecimiento bajo carga hay que añadir otra de carácter específico en la fabricación de cemento Portland: el vestido de la zona de reacción y clinkerización. El «refractario», por antonomasia, en plática de cementeros, ha de ser resistente a la agresión química del clinker, en período de formación y en régimen de avance a lo largo del horno, a temperatura del orden de 1.500°C.

Ante esta exigencia para el vestido de la «zona», la refractariedad y el poder aislante, siendo condiciones imprescindibles, se convierten en complementarias de la propiedad de ser prácticamente inerte, de reactividad, digamos nula, ante la presencia de una masa fuertemente básica, a temperatura muy elevada. La composición físico-química del material que forme el vestido, ha de ser, de modo esencial, la adecuada a la consecución de esa resistencia a la agresión.

La agresión sobre el refractario es sostenida y facilitada por la presencia de fase líquida, cuya importancia y mecanismo de acción nos han sido expuestos, de modo magistral, por el señor Soria en su conferencia. Por ello, señalamos una característica más a las esquematizadas anteriormente; por lo tanto, el material para el vestido de la zona, debe ser denso, con sacrificio de su conductividad térmica y de su resistencia al choque térmico (variaciones bruscas de temperaturas) para ofrecer la máxima dificultad posible a la penetración, en su seno, del líquido engendrado (también a los productos gaseosos, gases de combustión y álcalis) durante el proceso de clinkerización.

Los materiales empleados en la confección de las piezas que han de formar el vestido han de ser tratados térmicamente, como ya he indicado antes, hasta conseguir su estabilidad ulterior de volumen, a la temperatura de trabajo en el lugar del horno en que se hallen. El doctor Alvarez Estrada, en su interesantísima conferencia, dio razones y adujo pruebas experimentales de la importancia de tal estabilización, cuando nos informaba de la influencia de la procedencia mineralógica de los materiales para refractarios sobre las propiedades de éstos.

Suelen emplearse materiales diversos, todos ellos de elevada refractariedad como característica común, y todos de un grado de resistencia a la agresión variable, pero siempre de elevado valor también.

Estimamos muy difícil el establecimiento de un criterio de elección seguro, para preparar un material refractario para cemento. A las diferentes condiciones físico-químicas conseguibles (en los minerales de partida) que implican ya una incertidumbre, digamos inicial, se suman las que suponen las condiciones físico-químicas de los crudos, cuya diversidad es, puede decirse, tan amplia como la que supone el número de fábricas en actividad, a lo que hay que añadir la influencia de las cenizas del carbón empleado, el «estilo» distinto en la conducción de los hornos, etcétera.

Por ello voy a limitarme a exponer ante ustedes, algo así como la visión estadística de los materiales que el fabricante de cemento tiene en cuenta cuando se ocupa del refractario de la «zona».

La industria de cerámica refractaria, nacional y extranjera, refiriéndose a refractarios básicos, aplicables a la del cemento, ofrece:

## 1. Ladrillos sílico-aluminosos

Que por sus propiedades permiten intentar una clasificación así:

1. a) **Ladrillos de arcilla refractaria.**—Obtenidos con productos naturales, ricos en caolinita. Su riqueza en alúmina no puede estar por encima del 46 % (correspondiente a la caolinita deshidratada). Se reblandecen alrededor de 1.300° C. Se consiguen ciertas modificaciones en sus propiedades (dilatación térmica, densidad, resistencia al choque térmico) variando tamaño de grano, elaboración de las piezas y temperatura de cocción.
1. b) **Ladrillos con contenido entre 46 y 70 % de  $Al_2O_3$ .**—Pueden considerarse, digamos, como si fueran derivados del mineral llamado silimanita [ $SiO_2$  (27,7%)  $Al_2O_3$  (72,3 %)], y en su fabricación se emplean, a veces, efectivamente (según nuestra información), minerales de este grupo—andalucita y cianita (la silimanita es muy escasa)—. Incluyo en este personal criterio de clasificación, hasta un contenido de alúmina próximo a 70 %.
1. c) **Ladrillos de alto contenido de alúmina (de 70 a 100 %).**—Parece que suelen fabricarse con grancillas de mullita pura [ $3Al_2O_3$  (72 %);  $2SiO_2$  (28 %)], conseguida a partir de bauxitas ricas, y también con corindones naturales, obtenidos artificialmente en el horno eléctrico (1.400 y 1.600° C). Su refractariedad (de 1.750 a 2.000° C) y temperaturas de reblandecimiento bajo carga (de 1.450 a 1.600) crecen monótonamente con el contenido de alúmina.

Su densidad es correlativa también con el contenido en alúmina, influida, a su vez, por la porosidad, aunque se observe, por los datos de que disponemos, que éste alcanza valores muy comparables, consecuencia probable de la atención prestada, a este aspecto, por la tecnología de la fabricación de refractarios.

La resistencia mecánica a compresión es más alta también a medida que crece el contenido en alúmina y el esmero de su fabricación.

Para la resistencia al choque térmico encontramos datos relativamente comparables para toda la gama de riqueza en alúmina; lo mismo parece deducirse para la dilatación a 1.000° C y la contracción residual permanente, cuya importancia creemos que debe de estar muy influida por las condiciones de cocción y enfriamiento de los ladrillos.

Para la resistencia a la agresión de los ladrillos sílico-aluminosos, por el material presente en la zona de cocción, no encontramos en la bibliografía, en general, más que calificaciones de buena, etc., que carecen de valor positivo, por su ausencia de carácter cuantitativo (cuyo establecimiento nos parece, desde luego, de la mayor dificultad) en relación a la duración previsible, ante las sollicitaciones implicadas por su aplicación al horno para cemento.

Mi experiencia personal sólo me permite afirmar «grosso modo», que la resistencia a la agresión (para mí decisiva, en la duración del refractario en la «zona» del horno) crece con el contenido en alúmina, aunque suscriba las observaciones citadas por los señores Alvarez Estrada y Soria Santamaría, ratificando que aquella correspondencia entre contenido de alúmina y duración del refractario no puede tomarse como decisiva.

Parece que la sola consideración de la participación gravimétrica de un componente, por esencial que pueda ser en la composición química de un refractario, si en algún sentido dice mucho, no explica en absoluto todo en relación a la cuantía de la duración de aquél, aun para condiciones industriales comparables de normas de confección y tratamiento térmico aplicados.

Permitidme que traiga a esta conferencia una observación personal que parece afirmar lo que antecede, aunque sea consciente, por mi parte, de su pequeño valor informativo por lo reducido de los datos en que se apoya y en no haber podido, hasta ahora, realizar un ensayo sistematizado que confirmara o negara lo que parece deducirse de ellos.

Dificultades de abastecimiento de refractario de «zona», en el año 1946 (reclén iniciada mi actividad de trabajador al servicio del cemento), me llevaron a aplicar en el horno ladrillos con un contenido de  $Al_2O_3$  del orden de 45 %, con un resultado desastroso, pues duraban alrededor de veinte días.

Los datos archivados en la fábrica, acerca de la composición de refractario y su duración, me llevaron a la consideración de que la presencia de  $Fe_2O_3$ , en los ladrillos de alta proporción, favorece la resistencia de los mismos a la agresión por el crudo, algo así como sí, a tal efecto  $Al_2O_3$  y  $Fe_2O_3$  presentaran cierta capacidad de sustitución recíproca.

Siguiendo ideas, indudablemente muy simplicistas, me postulé que en un refractario a alta temperatura todo lo distinto del  $SiO_2$  tiene carácter básico. Con absoluta ausencia de rigor experimental establecí, para mi uso personal,

un índice en el que pretendía orientar mi juicio, «a priori», acerca del valor eficaz de un refractario, cuando, además de la alumina contuviera una dosis de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de cuantía blasfematoria a los efectos del concepto «refractariedad».

Tal índice, que denominé de acidez del refractario, tiene por expresión:

$$N = \frac{\text{SiO}_2 (\%)}{0,37\text{Al}_2\text{O}_3 (\%) + 0,97\text{Fe}_2\text{O}_3 (\%) + 1,07\text{CaO} (\%) + 1,5\text{MgO} (\%)}$$

Esto implica aceptar—insisto que sin justificación experimental alguna—la aparición de **mullita**, hipersteno, wollastonita y enstatita, como resultado de la combinación total de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$  con la  $\text{SiO}_2$ . Es superfluo decir que, si el índice es inferior a 1, el ladrillo con esta definición será básico, tanto más cuanto más se separa de aquel valor, y ácido, si es superior a 1. La existencia de los compuestos en que se apoyan los coeficientes de los óxidos básicos es—como sabemos—problemática.

Orientados por esta idea y ante la penuria, al parecer difícil de salvar, de adquisición de bauxitas en España, solicité la fabricación de ladrillos con contenido en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  del orden del 10-15 %.

Seguimos con interés su duración y los resultados obtenidos, tomando como variable independiente el índice N, los reproduce la fig. 6, en la que hemos indicado algunos puntos representativos, señalando el contenido en % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Afortunadamente, han pasado los años de penuria de materias primas para la tecnología de producción, en conjunto y, por tanto, ha pasado la actualidad de soluciones más o menos heroicas y también, quizás, la de mis intentos de medición de hasta dónde es posible llegar con las adiciones y sus resultados a los efectos de la agresividad del refractario.

Quede ante ustedes, como muestra de mi preocupación por este tema, y como pública afirmación de la paciencia de un fabricante de refractario muy estimado.

En los ladrillos sílico-aluminosos, hasta muy alto contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la **mullita** es el componente principal y responsable de las cualidades refractarias, bajos coeficientes de dilatación y estabilidad al choque térmico de aquéllos.

La formación de **mullita** es, esencialmente, una reacción en estado sólido dependiente, por tanto, de modo esencial, de la temperatura (del orden de  $1.500^\circ\text{C}$ ), que depende, a su vez, de las propiedades físicas y de la composición material de los productos de partida.

La **mullita**, por calefacción muy prolongada, se descompone en corindón y en una fase vítrea que contiene sílice activa liberada.

Por ello, en la gama de fabricación de ladrillos sílico-aluminosos, especialmente en los de alta alumina, encontramos aplicaciones variadas de adiciones que neutralicen la sílice liberada en el proceso de mullitización, sílice que limita, a veces, si no se combina (por las propiedades que imparte al refractario) el campo de aplicación de éste.

Se practican, con tal fin, adiciones de bauxitas muy puras, así como de óxidos de cromo, circonio, calcio, magnesio e, incluso, dolomita. De entre todos se ha encontrado, como más conveniente, el óxido de magnesio, porque con él la  $\text{SiO}_2$  «mullítica» libre queda eliminada en forma de **forsterita**; incluso con exceso de magnesio, resulta un conjunto de punto de fusión más alto. Esta posibilidad de absorción de  $\text{SiO}_2$  naciente, reactiva, ha dado lugar, incluso, a procesos de elaboración de refractarios sílico-aluminoso-magnesianos, a los que también haremos una rápida referencia.

## 2. Ladrillos a base de magnesita, de dolomita sílico-magnesianos

No tengo experiencia de trabajo personal con refractarios de este tipo. Os voy a ofrecer la información que mis posibilidades y mi interés, por un lado, y el escaso tiempo libre y mi tarea diaria, por otro lado, me permiten.

Lo hago con el fin de que, quizás por razón de mi carácter de trabajador del cemento, algo de mi pequeña información tuviera la fortuna de ser noticia para vosotros, en relación con vuestras producciones para nuestra actividad.

Se ha invertido gran cantidad de trabajo científico para explicar las razones de utilización y las propiedades refractarias y de inercia química de la magnesita y de otros productos en cuya constitución entra aquel óxido. Como de la **mullita** y del **corindón**, de este óxido son conocidas todas las notas físico-químicas que permiten operar con y sobre esta familia de refractarios con maestría.

También hay descripciones detalladas de sus procesos de fabricación en libros y revistas, etc.

Como antes, me limitaré a considerar, desde el punto de vista del usuario, la gama de productos que es ofrecida a su demanda.

### Refractarios para cemento a base de compuestos de magnesio

La magnesita y la dolomita han tomado carta de naturaleza entre las materias primas para refractarios en el campo de la siderurgia, con el descubrimiento en 1879, por Thomas Gilchrist, de su capacidad de combinación del fósforo en los convertidores.

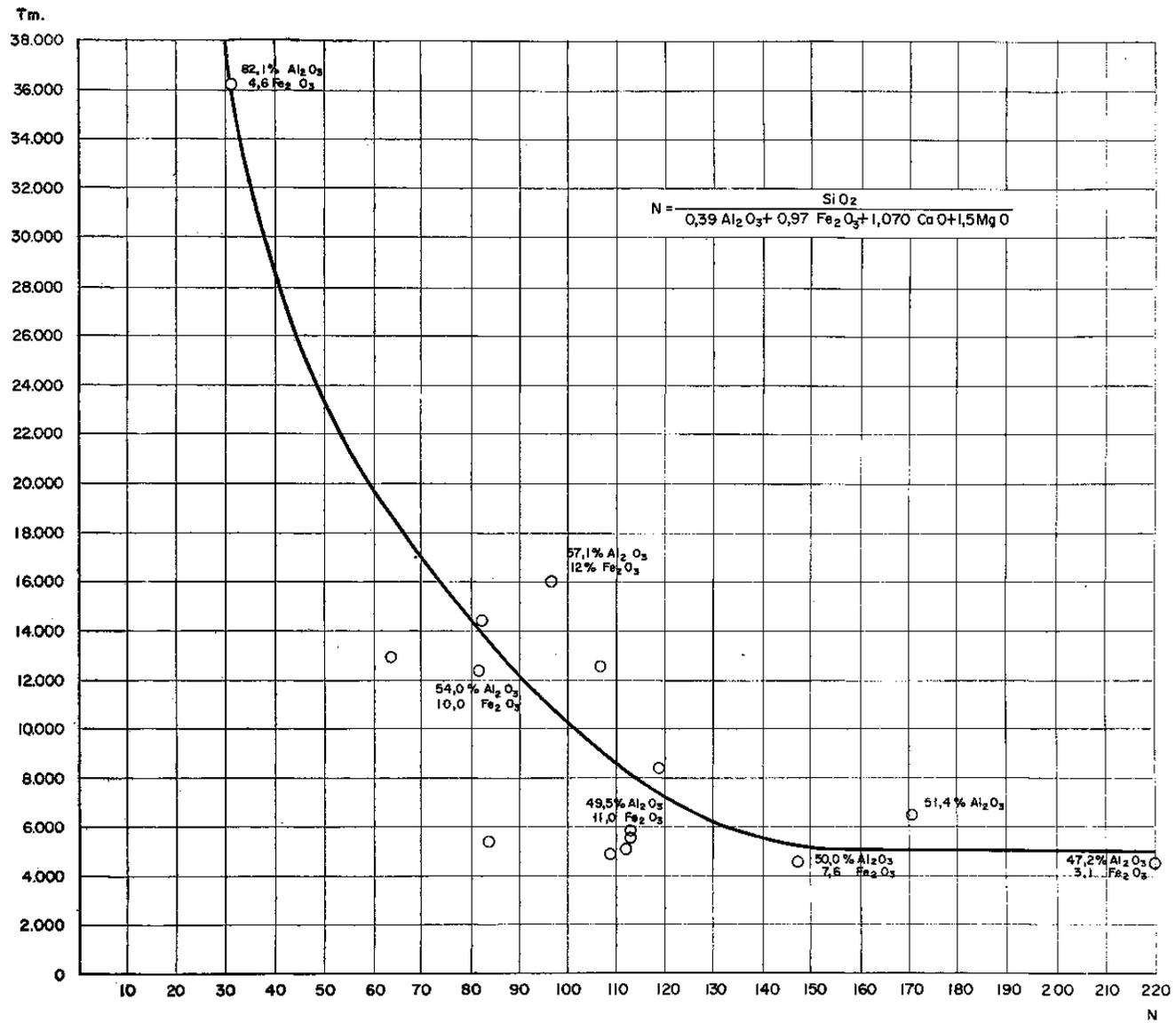


Fig. 6.—Duración del refractario en función del índice N.

Hoy se aplican en diversos ramos de la producción, en particular la magnesita, y de modo creciente en la industria del cemento, especialmente en Europa.

Recientemente, se han introducido, con el mismo carácter de materias primas para refractarios, algunos silicatos de magnesio (forsterita y cordierita), y los derivados de la aplicación de forsterita han encontrado campo de aplicación en los revestimientos para el horno de cemento.

### **Ladrillos de magnesita**

En su preparación se parte de la magnesita (giobertita) amorfa, producto de meteorización de rocas silico-magnesianas (olivino y serpentina). Menos frecuente de espato magnésico, roca cristalina de origen metamórfico por reacción del aragonito (carbonato cálcico) y de kieserita (sulfato magnésico). Las propiedades de ambos carbonatos de magnesio, implican sólo pequeñas diferencias en el proceso de preparación de piezas refractarias, pues la magnesita espática cede su carbónico más lentamente que la amorfa.

Nos parece de interés citar que, cuando hay dificultades de disponer de yacimientos adecuados, se han propuesto y utilizado métodos de recuperación de MgO a partir de las leñas finales en la elaboración de la carnalita, por ejemplo. Y también se emplea, quizás con otros fines (obtención del metal), la extracción de MgO a partir del agua del mar.

La magnesita ha de ser descompuesta por la acción del calor, llegando hasta la temperatura de sinterización, la cual viene influida por las impurezas (fundentes) que acompañan a la magnesita natural. La sinterización implica un notable crecimiento de los cristales de periclasa (MgO cristalizado) con aumento de densidad; esta magnitud sirve para definir la aptitud de empleo en los refractarios (eliminación de ulteriores contracciones durante su utilización). También se aplica, a veces, magnesia fundida en el horno eléctrico. La temperatura de sinterización de la magnesita natural llega a 1.600-1.700°C. Condiciones de composición adecuada (impurezas) la rebajan hasta 1.500°C.

La elevada refractariedad de la periclasa (2.800°C) ofrece un margen de amplitud tal, que aquella propiedad no define, por decir así, a los refractarios de magnesita. La temperatura de reblandecimiento y la estabilidad son, por ello, la referencia de bondad de los ladrillos.

Ambas propiedades son influenciadas desventajosamente por la sílice, aunque su presencia, en cierta cuantía, apoya la cristalización de la periclasa.

También la cal presente en la masa de los ladrillos es perjudicial, si su contenido excede de ciertos límites en el conjunto de los fundentes.

Para hacer inactiva esta cal se agrega alúmina pura, que, por intermedio de la presencia de aluminato magnésico, da lugar a aluminato cálcico no perjudicial.

Los productos bien elaborados ofrecidos por la industria de los refractarios ofrecen al cementero las siguientes constantes: refractariedad (1.800-1.900°C), reblandecimiento bajo carga (1.500-1.700°C), densidad aparente (2,7-2,9), porosidad (19-22%), contracción residual (0,1-0,3%), resistencia al choque térmico (25-27 ciclos).

La resistencia a la agresión es, cualitativamente, muy alta, afirmación basada en la dilatada duración de los mismos en el horno en explotación. En el mercado existen abundantes productos, respaldados por firmas evidentemente solventes.

### **Ladrillos de dolomita**

La dolomita se aplica como materia prima en la industria del refractario. Como es sabido, se trata de un carbonato doble de calcio y magnesio. En los materiales dolomíticos, el contenido en ambos varía entre límites muy amplios. Como materia prima se aplica la dolomita normal, que contiene cal y magnesia en cantidades equivalentes o las más ricas en magnesia, producto de descomposición de la dolomita normal.

La presencia de cal en gran cantidad constituye una dificultad para la aplicación de la dolomita calcinada y sinterizada, por su reactividad a los agentes atmosféricos, dificultad salvada por impregnación de la dolomita sinterizada en alquitrán, que, a su vez, sirve para dar la posibilidad ulterior de formar los ladrillos.

También se ha aplicado el recurso de agregar alúmina, como indicamos al tratar de los ladrillos de magnesita y aun otros óxidos, tendentes a eliminar la cal utilizando las distintas temperaturas de caustificación de los carbonatos.

De aplicación en la industria metalúrgica, no tenemos noticia confirmada de la introducción de ladrillos de dolomita en la industria del refractario para el cemento y, la citamos solamente como información de tipo general.

### **Ladrillos de silicatos de magnesio**

De los silicatos de magnesio son aplicables, por sus constantes físico-químicas, solamente el ortosilicato, puesto que, al lado de su elevado punto de fusión (1.910°C), muestra otras excelentes propiedades como material refractario. En la naturaleza los ortosilicatos de magnesio están representados por la forsterita (SiO<sub>2</sub>, 2MgO), poco frecuente, y por el olivino (mezcla isomorfa de forsterita y fayalita (SiO<sub>2</sub>, 2FeO), mucho más abundante. Como el olivino funde a 1.557°C, solamente queda la forsterita como material natural apto para la obtención directa de refractarios.

Sin embargo, debido a su escasez, se han ideado diversas soluciones para conseguir masas ricas en forsterita a partir de olivino y de dunita y aun de serpentina (hidrosilicatos de magnesio, sustituida ésta parcialmente por hierro). La utilización de estos materiales supone siempre un contenido de hierro (en FeO) menor del 10%.

Como lo que se persigue es la obtención de forsterita, trabajando con estos silicatos, se agrega magnesita calcinada (impurificada también por hierro), que reacciona con la sílice libre que pudiera existir, dando forsterita e incorporando el hierro en forma de ferrito magnésico. Este esquema simplista para llegar a la obtención de forsterita a partir de olivino o sorpentina, etc., implica, sin embargo, una tecnología que, aunque difícil, ha tenido el aliciente suficiente para ser puesta en explotación.

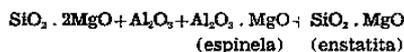
En el mercado existen ya ladrillos de forsterita, de los cuales hemos visto citadas las siguientes constantes: temperatura de fusión, 1.900° C; temperatura de reblandecimiento bajo carga, 1.500-1.700° C; densidad aparente, 2,80; conductividad térmica, 2,3; choque térmico, 25.

### Ladrillos sílico-aluminoso-magnesianos

Ya hemos dicho anteriormente que la formación de mullita y corindón en el tratamiento térmico de los ladrillos sílico-aluminosos da lugar a la liberación de sílice activa, que, sin duda alguna, representa un elemento poco resistente a la agresión ante la sollicitación del crudo de cemento.

También hemos señalado que esa sílice se neutraliza por el intento de adiciones variadas, y que la de MgO es la más adecuada por dar lugar a la presencia de forsterita.

Un ladrillo que tuviera, por una parte, forsterita y alúmina, por otra, daría lugar a un sistema final como el que describe la siguiente ecuación



cuyo punto de fusión sería de 1.850° C.

De modo parecido, por fusión de cantidades estequiométricas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO, para dar espinela, a las que se agregará una parte de sílice y dos partes de magnesita, se podría llegar a un ladrillo que al lado de la espinela (p. f. 2.135° C) contendría forsterita. También partiendo de caolín, fundido con forsterita, se puede obtener espinela enstatita (SiO<sub>2</sub> · MgO) y sílice libre, que puede ser absorbida con exceso de alúmina pura o magnesita.

Los ladrillos a base de forsterita y espinela parecen ofrecer un vasto campo a las posibilidades de obtención de ladrillos de alta refractariedad y con las valiosas propiedades restantes exigidas por los aplicados a la industria cementera.

Existe ya en mercado algún producto que responde a esta idea. De él conocemos: p. de fusión, 1.990° C; reblandecimiento bajo carga, 1.500° C; densidad aparente, 2,7; resistencia al choque térmico, 27-40 ciclos.

El conocimiento de las constantes reticulares de la espinela, que por su «empaquetamiento» densísimo de jones oxígeno define su estabilidad específica, ha dado una base sólida en que apoyar la producción de refractarios básicos de alta calidad, de los que son ejemplo los de cromo-magnesita, introducidos, en modo amplio, en la siderurgia y citados, en ocasiones, en la del cemento.

Existen minerales naturales con estructura de espinela, entre los que figuran, aparte de la cromita, la hercynita (FeO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la magnetita (FeO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y otros que por su estructura de espinela parecen ofrecer la coyuntura de llegar a ser considerados desde el punto de vista de fabricantes y usuarios de refractarios básicos. La titanomagnetita, con estructura de espinela inversa [(FeO · TiO)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], también ha debido de recibir la atención de los fabricantes.

## 3. Ladrillos especiales

El mercado alemán ofrece ladrillos especialmente fabricados para resistir a la abrasión del clínker a la salida del horno, y ladrillos anti-costra, basado en la aplicación del óxido de titanio con puntos de fusión alto (1.840° C) y de reblandecimiento bajo carga de 1.625° C; densidad aparente de 3,1.

## 4. Ladrillos aislantes

Con conductividad térmica, del orden de 0,20 cuando son muy poco resistentes a la compresión (del orden de 7-9 kg/cm<sup>2</sup>) y conductividad más alta (0,42), pero más resistente (40-100 kg/cm<sup>2</sup>), se obtienen partiendo de masas cerámicas cocidas con gran porosidad (48 %) y densidades aparentes del orden de 1.

He pretendido dar a ustedes mi visión personal en lo más saliente de los productos ofrecidos al cementero, por la actividad de ustedes. Visión, estoy seguro que incompleta, aunque cada día la estimo más interesante para mí. La tecnología de la construcción, con sus requerimientos de materiales permanentemente mejorados que garanticen su empleo con coeficientes de trabajo muy elevados, y la economía de producción de las fábricas de cemento mismas, por no citar más factores, coinciden hoy, más que en cualquier otra época pasada, en llevar al Director de fábrica de cemento al intento de alargar la actividad ininterrumpida de los hornos. Y en esto, a consecuencia de los demás aspectos de la «piel» de aquéllos, juega un gran papel haber acertado con el refractario más adecuado; de ahí, el interés del conocimiento tan amplio como le sea posible de lo que ustedes producen para el cementero.

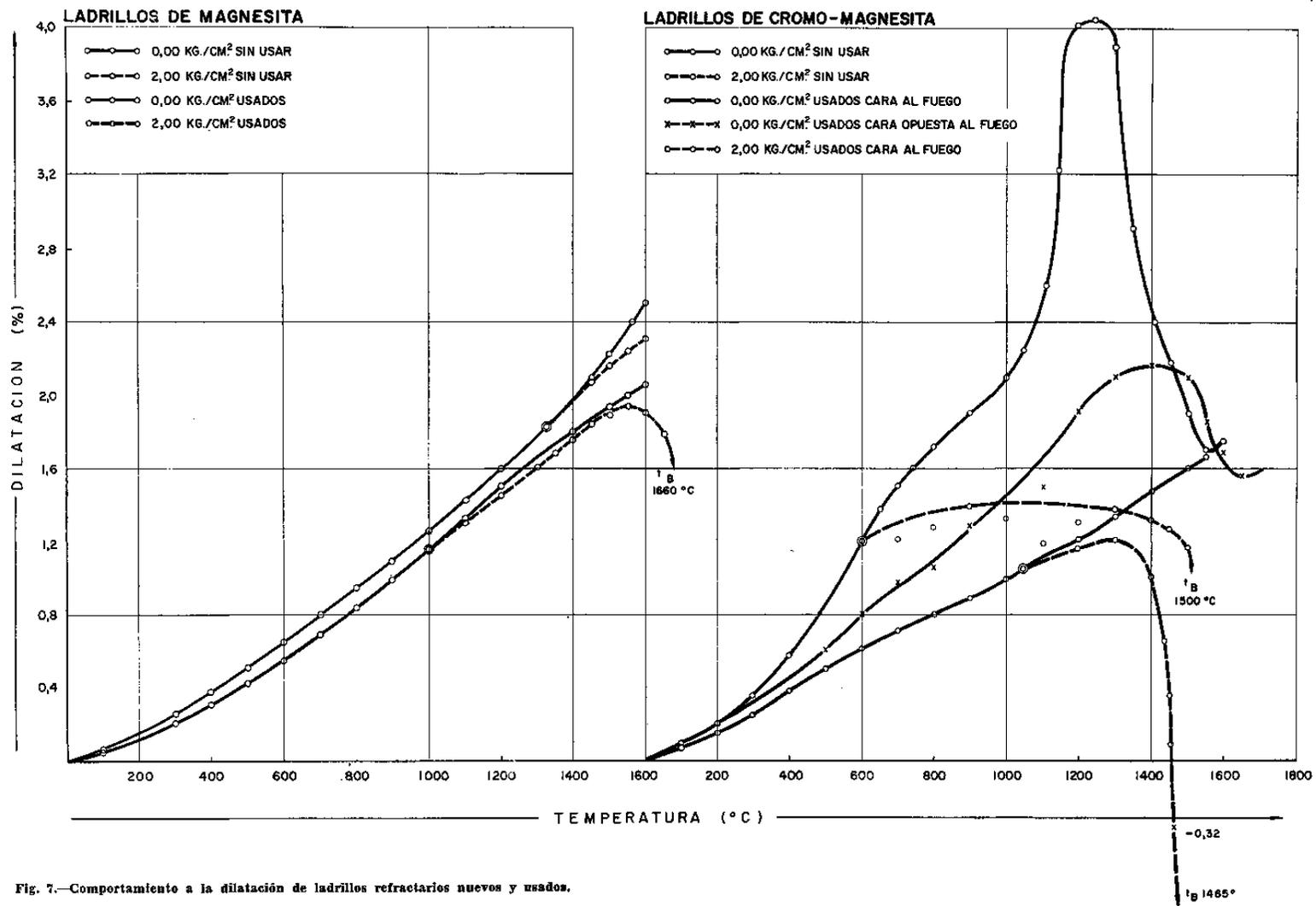


Fig. 7.—Comportamiento a la dilatación de ladrillos refractarios nuevos y usados.

Para tal conocimiento nos proporcionan ustedes datos interesantísimos, con la perfección y simplicidad de los expresables en cifras, en relación con las constantes habitualmente llamadas físicas y también las correspondientes a la composición material (análisis químico) de sus producciones. Sin embargo, yo echo de menos cuanto amplitud fuera alcanzable, de lo que podemos esperar de un refractario recibido u ofertado ante la agresión de nuestro crudo, cuando entren en contacto en el horno.

Un dato que expresará la resultante global, para una composición química dada del refractario, es la influencia que, a los efectos de la agresión química, a la temperatura de trabajo, pueden tener la procedencia de las materias primas, y la existencia real y cuantía relativa de los componentes resistentes a la agresión (**mullita, corindón, forsterita, espinelas**); éstos son consecuencia de la composición material, sin duda, pero también del proceso de fabricación del material refractario que, desde luego, estimo muy difícil y complejo, pese a la ayuda que, como para nosotros cementeros, pueden significar los hallazgos de la Cristalografía y de la Química de altas temperaturas, hoy cultivadas con intensidad más alta que nunca y que ya en nuestro país tiene representantes de la categoría del doctor Alexandre, aquí actualmente.

Soy consciente de las dificultades que entraña conseguir las líneas generales de un ensayo que ha de abarcar tantas variables y también los de realización correcta de su medición, a lo que se ha de sumar, después, su interpretación; sin embargo, perdonadme que insista en la necesidad de intentarlo.

Vuestra maestría y vuestro entusiasmo harán encender también el entusiasmo en ayudaros, por parte de los Centros de Investigación del Patronato Juan de la Cierva, especialmente el Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento, y el Departamento de Silicatos, y no dudo que, por parte de mis colegas cementeros, tendréis cuantos datos os puedan interesar para el mejor planteamiento del problema.

## **La costra o incrustación**

Paso, finalmente, a ocuparme del tercer estrato de la «piel» del horno de cemento. La costra o incrustación representa un elemento importantísimo en el comportamiento de la «piel» del horno por su capacidad de protección del refractario frente a las sollicitaciones de la llama y a la agresión por el crudo. A su vez, la presencia de una buena incrustación comunica rigidez a la sección transversal, ventaja que añadir a las anteriores.

Para subrayar más el valor de la costra, como parte importante en la duración del refractario y, por tanto, en las hornadas de larga duración, quiero citar el capítulo que a ella dedica el señor Soria, en su magnífico trabajo exhaustivo titulado «Materiales refractarios para la industria del cemento» (Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento. Monografía núm. 165), al que remito a cuantos interese el tema en general. En la parte dedicada a la costra expone, con maestría, la teoría, ensayos realizados, etc., que intentan explicar el mecanismo de su formación y conservación en el proceso en «desequilibrio» representado por el sistema refractario-crudo en fase de clinkerización.

Sólo puedo añadir, por el interés que pueda significar para ustedes su lectura, un trabajo reciente de H. E. Schwiete (6), del que reproduzco la figura 7, en la que, de modo gráfico, se expresa el comportamiento, a los efectos de la dilatación sin carga y bajo carga de los refractarios de magnesita y de cromo-magnesita, nuevos y usados.

Para los ladrillos de magnesita la dilatación discurre normalmente (2 % para 1.400° C). Sin carga no hay deformación hasta 1.600° C; para carga de 2 kg/cm<sup>2</sup> se inicia la deformación a 1.400° C, pero no aparece deformación plástica hasta 1.600° C.

Ladrillos que habían sido usados en un horno para cemento presentan dilatación lineal menor, atribuible a una estructura más suelta. Bajo carga comienza la deformación de 1.000 a 1.100° C, y a 1.500° C aparece la deformación plástica. A 1.600° C el ladrillo es destruido.

Para los de cromo-magnesita observan particularidades tales como un máximo de dilatación en la cara del ladrillo expuesta a la acción de la llama, por estar impregnada de álcalis, así como una elevación de densidad aparente de 2,91 a 3,20 y un descenso de porosidad de 8,3 %.

En la publicación ya citada de A. Majdic y H. E. Schwiete (2) hay otro interesantísimo trabajo acerca de la formación de costra, en el que se trata el fenómeno basándose en conceptos de la física superficial (mojabilidad, ángulo de borde, energía superficial, adherencia) y de la viscosidad, y sus conclusiones vienen a confirmar las de Musnug (7), apoyadas en resultados estadísticos de explotación cementera.

En este trabajo de Majdic y Schwiete se describe el aparato experimental utilizado que, a mi juicio, es sencillamente impresionante.

Todo parece indicar que el problema de adquirir conocimientos profundos acerca de las relaciones crudo-costra-refractario para llegar a dominar la realización de una buena adherencia, constituye un tema de estudio muy interesante.

Con lo que antecede en esta exposición doy por concluido mi intento de definir lo que, tan repetidamente, he llamado «piel» del horno cara cemento, la estructura de sus elementos constitutivos y su interdependencia.

El horno en funcionamiento significa un sistema mucho más complejo en relación con su «piel» que lo que yo, en esta exposición, he podido explicarles.

Conducción del horno, temperatura, forma de la llama, velocidad de rotación, grado de llenado, homogeneidad del crudo, su composición, su reactividad, cenizas del carbón, etc., son otros tantos factores muy de tener en cuenta

cuando el fabricante de cemento enjuicia el sistema costra-refractario-envolvente metálico del horno frente a su importancia en relación a la rentabilidad del proceso productor cuya responsabilidad soporta.

El refractario juega, como creo haberlos explicado, un importante papel en esa rentabilidad, que ha sido estudiada de modo concreto, entre otros, de modo profundo y exhaustivo, por E. Müink (8), y su importancia actual en la industria americana del cemento, por K. Peukert (9), quienes exponen las diferencias de características del revestimiento aplicado (tipos aplicables, aislamientos, piezas normalizadas, etc.), basados, fundamentalmente, en razones económicas (coste del calor, precios de mano de obra) últimas y decisivas de todo proceso productor de bienes materiales.

No quiero concluir sin hacer presente, como colaborador en una industria cliente de la que representan ustedes, cuán beneficioso sería el establecimiento de una comunicación permanente entre ambos y a través de los organismos oficiales dedicados a la investigación científica, cuando la complejidad del tema, que pudiera plantearse entre ambos, requiriese la movilización de medios que, por ser especializados para la investigación, están muy lejos de ser utillaje habitual de los laboratorios de los centros de producción.

La normalización de tipos de refractario, formato de las piezas, definición de estipulaciones de recepción, elaboración de ensayos para establecerlos, etc., serían los logros a conseguir de un trabajo en equipo, en el que los cementeros jugarían el papel de ver (con toda su dificultad) la realidad del comportamiento del refractario; a partir de ello, los científicos se aplicarían a juzgar y orientar, con sus decisiones, el actuar de ustedes en la realización del adecuado revestimiento refractario para la industria del cemento.

Y quiero concluir, agradeciéndoles la gentil atención que han prestado a mi exposición.

## **bibliografía**

- (1) M. A. POLLIOT: "La flamme de charbon pulvérisé dans le four rotatif à ciment". Journées de la combustion des combustibles solides et pulvérisés. 426.
- (2) A. MAJDIC y H. E. SCHWIETE: Über die Ansatzbildung im Drehofen. Zement-Kalk-Gips, 12, núm. 3, marzo de 1959, pág. 89.
- (3) W. BOHMAN: "Fragen der Konstruktion und Reparatur von Drehofen". Zement-Kalk-Gips, 7, núm. 11, noviembre 1954, pág. 409.
- (4) G. ROSENBLAD: "Radiale Deformation der Drehofenmantel". Zement-Kalk-Gips, 7, núm. 4, abril 1954, pág. 130.
- (5) H. HILBER: "Stabilitätsmessungen und Drehofenmanteln mit dem Shelltestgerät". Zement-Kalk-Gips, 14, número 1, enero 1961, pág. 1.
- (6) H. E. SCHWIETE: "Zementchemische Arbeiten ans dem Institut für Gesteinkunde". Zement-Kalk-Gips, 14, número 9, septiembre 1961, pág. 400.
- (7) M. MUSSVOC: "Ansatzbildung im Zementdrehofen und Futterhaltbarkeit". Zement-Kalk-Gips, 1, núm. 3, julio 1948, pág. 41.
- (8) R. MÜINK: "Die statistische Erfassung des Verbrauchs an Drehofenausmauerungen". Zement-Kalk-Gips, 3, número 12, diciembre 1955, pág. 439.
- (9) K. PEUKERT: "Kostenprobleme und Wirtschaftlichkeit der feuerfesten Ausmauerungen in U.S.A.". Zement-Kalk-Gips, 14, núm. 8, agosto 1961, pág. 352.

21