

- Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento -

611-30 CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DEL CLINKER DE CEMENTO PORTLAND (conclusión)

Dr. J. Calleja Carrete

- - -

f) Comparación entre los resultados de la primera y segunda serie de experiencias.

Los datos de las tablas 2 y 15, 4 y 17, 19 y 8 y 21 por una parte, y los de las 3 y 16, 5 y 18, 7 y 20 y 9 y 22 por otra, corresponden a zonas corticales (los primeros) y nucleares (los segundos), de dos series de ensayos efectuados respectivamente con gránulos de clínker de igual procedencia y tamaño aproximado (vía: húmeda; combustible: carbón), en los que la separación de las zonas periférica e interior se hizo, como ya se indicó, con arreglo a criterios diferentes.

En efecto, en la figura 1 se representan en a) los tamaños relativos de la zona cortical C y nuclear N de los gránulos de clínker de la primera serie; en b) se indican los tamaños relativos de ambas zonas correspondientes a los gránulos de la segunda serie.

Se ve, pues, que en la primera el espesor convencional asignado a la corteza es mayor que en la segunda.

Considerando ahora las zonas corticales y nucleares de ambas series y situándolas por orden de predominio relativo de la parte cortical en ellas, se obtiene la representación de la fig. 2, en la que las cifras indican el citado orden.

A los esquemas de la fig. 2 1), 2), 3) y 4) corresponderían respectivamente los datos analíticos de las tablas 15, 2, 16

y 3, los módulos e índices de las 17, 4, 18 y 5, las composiciones potenciales de las 19, 6, 20 y 17, y los contenidos en fase líquida de las 21, 8, 22 y 9 respectivamente.

Fijándonos ahora en aquellos datos, se ve que unos crecen en el orden 1), 2), 3) y 4), ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  libre, MS, IH,  $\text{C}_2\text{S}$ ) y otros decrecen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MF, GS,  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$  y fase líquida a  $1.450^\circ\text{C}$ ), mientras que otros permanecen prácticamente invariables. Para algunos de ellos las cifras son las expuestas en los esquemas de las figs. 3 y 4 en que las flechas indican el sentido creciente. (Cifras medias de las tablas correspondientes).

La suma  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  sigue el sentido de las flechas de la fig. 4.

De la consideración de los esquemas anteriores se deduce que la variación de las cifras señaladas puede considerarse, con su signo en cada caso, como prácticamente continua a lo largo de las direcciones radiales de los gránulos del clínker, una vez fijado un sentido.

Hay que hacer, por lo que respecta al  $\text{C}_3\text{S}$  y al  $\text{C}_2\text{S}$ , las salvedades ya señaladas a propósito del estudio estadístico de los datos, en los apartados [4 e)] y [5 e)].

A pesar de lo expresado por los esquemas de las figs. 3 y 4, apenas si es posible evitar alguna alteración insignificante de las cifras, lo que puede ser atribuible al distinto número de experiencias de las series primera y segunda por una parte, al reducido número de muestras examinadas en conjunto, y a operar con cifras medias en todos los casos. Es lógico suponer que las tendencias que en los citados esquemas quedan de manifiesto se muestren con mayor precisión para series de ensayos suficientemente amplias.

No se han hecho ensayos comparativos con series de grá

nulos de la misma procedencia y tamaños graduales, pero del hecho de la variación continua de las cifras antes señaladas según una dirección radial parece deducirse que la heterogeneidad entre la corteza y el núcleo ha de ser tanto menor cuanto menor sea el tamaño de los gránulos, ya que en estas condiciones es más fácil la uniforme distribución inicial entre la fase sólida y la fase líquida a la temperatura de clinkerización. Admitiendo que la proporción de éstas en el conjunto de la masa en cocción es de  $2/3$  y  $1/3$  respectivamente, ésta debe ser también la relación que en condiciones óptimas debe existir en cada gránulo ya formado, siendo tanto más fácilmente conseguida y tanto mayor la creación de un conjunto homogéneo cuanto menor sea el gránulo, pues, entre otras cosas, los espesores de las capas o zonas de difusión son entonces menores y la difusión, por tanto, más rápida y completa.

Además, supuesto un volumen dado de forma cúbica, lle no de gránulos esféricos iguales de  $n$  tamaños distintos en otros tantos casos diferentes, el volumen ocupado por ellos y la relación entre éste y el volumen fijo total (0,523) son los mismos en todos los  $n$  casos, con independencia del diámetro de los gránulos, es decir, tanto si el volumen está ocupado por una sola esfera grande, como si en él están incluidas ordenadamente numerosas esferas más pequeñas.

También es el mismo, por tanto, el volumen de los huecos (diferencia entre el total y el ocupado por las bolas), y la relación entre esta diferencia y el volumen total.

Sin embargo, la relación entre superficie y volumen totales de los gránulos es distinta en los tres casos. Para gránulos de 3, 4 y 5 cm. de diámetro, por ejemplo, dicha relación vale: para cada uno en particular 2, 1,5 y 1,2 respectivamente y lo mismo

en el supuesto de estar lleno ordenadamente con esferas de cada tamaño un volumen cualquiera de forma cúbica, por ejemplo.

Así pues, cuanto menor es el tamaño de los gránulos mayor es su superficie específica y su superficie total con relación al volumen o a la masa, lo cual hace más fácil la absorción de calor por radiación y la transmisión del mismo por conducción al interior del gránulo, al ser más corto el camino de difusión del calor, por lo cual la cocción del clinker en tales condiciones debe ser más rápida, fácil y completa, evitándose en mayor medida la existencia de cal libre que, como es sabido, se concentra en la parte más interna de los gránulos.

A este respecto cabe señalar que recientemente Toropow y Luginina (19) han hallado por su parte que cociendo un crudo de cemento portland granulado en tres tamaños diferentes, a tres temperaturas también distintas, la cal libre en el producto resultante aumenta con el tamaño del granulado y disminuye con la elevación de la temperatura, lo que indica que cuanto menor es el tamaño de los gránulos tanto más corto es también el tiempo de cocción preciso para la total combinación de la cal.

En los hornos Lepol el crudo entra ya granulado, es decir, el gránulo existe ya formado antes de la descarbonatación. Vogel (20) ha estudiado recientemente el grado de descarbonatación (desacidificación) de los gránulos en las parrillas Lepol, encontrando que es muy diverso, variando entre el 13 y el 22% (descarbonatación parcial en todo caso). Esto es posiblemente función del

- (19) Toropow, N. A. y Luginina, J. G.- Über den Einfluss der Granuliengrösse der Rohmischung auf den Bindungsprozess des Calciumoxydes beim Brennen von Portlandzement. Silikatechnik 4, núm. 10, 470-71 (1953).
- (20) Vogel, E.- Untersuchungen über den Entsäuerungsgrad der Granalien auf dem Lepolrost. Silikatechnik 4 núm. 10, 469-70 (1953).

tamaño de los gránulos, a pesar de la uniformidad que se obtiene con los granuladores industriales. Probablemente los gránulos pequeños se descarbonatarán en mayor medida y más rápidamente que los grandes.

Como en otro lugar se indicó (1), en los gránulos preformados del horno Lepol y en los que se forman dentro del horno en el caso de los rotatorios corrientes de vía seca y húmeda (por desecación en estos últimos), tal vez se produzca después, en la zona de olinkerización, una tendencia a la segregación hacia afuera de los componentes más fusibles. Estos gránulos en su mayor parte no se rompen, ya que no se observa en general una atmósfera de polvo en el interior de los hornos.

Por otra parte, si se fija una relación arbitraria de espesores para la zona cortical y la nuclear en un gránulo esférico, la relación de los volúmenes respectivos (o masas) de ambas zonas es constante e independiente del tamaño del gránulo. Para una esfera de radio  $r$ , siendo  $\frac{2}{3}r$  el radio del núcleo y  $\frac{1}{3}r$  el espesor de la corteza, los volúmenes de las zonas cortical y nuclear son  $0,938 r^3$  y  $0,395 r^3$  respectivamente, y la relación de ambos volúmenes (masas) 2,375. Pero si lo que se fija es el espesor de la zona cortical, con independencia del tamaño del gránulo, la relación de volúmenes o masas de las dos zonas es tanto mayor cuanto menor es el radio del gránulo. Así, para radios esféricos de 5, 3 y 2 cm y un espesor fijo de corteza de 1 cm, los radios de los núcleos son respectivamente 4, 2 y 1 y las relaciones anteriores valen 0,95, 2,4 y 7,0 aproximadamente en cada caso.

En el límite, cuando el radio total disminuye mucho, el del núcleo tiende a cero y la relación de volúmenes o masas de las zonas periféricas e internas tiende a infinito, siendo finito y constante el espesor de la zona cortical (todo el gránulo se consi

dera como corteza). A ello es a lo que debe tenderse, de acuerdo también con las razones antes señaladas.

Parece también que en las citadas condiciones deben ser más difíciles los apaltonamientos de material y tal vez la formación de anillos en los hornos de cemento, ya que ambas cosas van estrechamente ligadas entre sí y con la cantidad y reparto de fase líquida. En efecto, cuanto menor sea el diámetro de los gránulos mayor será la uniformidad en él y más difícil la existencia de heterogeneidades; en tal caso el módulo silíceo de la parte externa se aproximará mucho al valor medio que alcanza en el clínker considerado globalmente y no presentará con relación a esta cifra media los valores bastante más bajos que se observan en las cortezas de los gránulos más gruesos, lo cual, junto con la mayor cantidad de fase líquida, es uno de los motivos de la formación de costras y anillos. Por otra parte parece evidente que la compactidad y densidad real del clínker sean mayores y lo mismo el peso del litro.

Por consiguiente, para lograr una gran homogeneidad de reparto entre la fase líquida y la fase sólida en el período de clinkerización, y conseguir que los gránulos de clínker tengan la máxima uniformidad de composición posible en toda su masa, así como para evitar la existencia de cal sin combinar, e incidentalmente la formación de anillos en los hornos, a constancia de otros factores no considerados, es aconsejable que el granulado del clínker sea lo más pequeño posible. Una ventaja adicional es la de conseguir así un enfriamiento más rápido a la salida del horno y ser preciso un consumo menor de energía en molienda.

g) Comparación entre los resultados de las dos primeras series de experiencias y las de la tercera (clínker cocido con fuel-oil)

La experiencia indica que, en algún caso, un aumento

del número de cadenas y de la zona de éstas en hornos rotatorios de vía húmeda tiende a reducir el tamaño de los nódulos, aumentando al mismo tiempo su uniformidad.

Al tratar de establecer esta comparación poniendo frente a frente las tablas 2 y 3 y 15 y 16 con la 24; las 4 y 5 y 17 y 18 con la 25; las 6 y 7 y 19 y 20 con la 26, y la 8 y 9 y 21 y 22 con la 27, a fin de dejar de manifiesto posibles diferencias que, dada la naturaleza de las experiencias que se comparan, bien pudieran ser atribuibles a las cenizas de los combustibles sólidos utilizados en la cocción del clínker, hay que tener en cuenta que el de la tercera serie difiere de los de las otras dos, no sólo en cuanto al combustible y tipo de horno con que fué cocido, sino también en cuanto se refiere a procedencia (materias primas). Que los crudos son distintos se ve en las cifras de análisis químico, siendo la mayor diferencia la correspondiente a la alúmina y el óxido férrico, lo que se refleja también en los valores del módulo aluminico MF, y en los contenidos en  $C_3A$ ,  $C_4AF$  y fase líquida, así como en la relación  $C_4AF/C_3A$ .

Así, por ejemplo, las cifras de  $C_3A$  y  $C_4AF$  pueden considerarse como prácticamente invertidas con relación a las de las dos primeras series de experiencias, por lo que la relación  $C_4AF/C_3A$  también resulta aproximadamente la inversa de las de entonces.

El contenido en fase vítrea es también mayor en el caso de la tercera serie de experiencias. Aparte de que en ésta la suma  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$  es algo mayor que en las anteriores, se ve claramente la distinta acción que como fundentes y mineralizadores - ejercen ambos óxidos, los cuales ya se indicó anteriormente que no pueden considerarse como equivalentes en dicha acción. La tabla 27 indica que para las composiciones consideradas, tanto del núcleo

como de la corteza, el contenido en fase líquida, que se obtiene al aplicar el cálculo de Lea y Parker es mayor a  $1340^{\circ}\text{C}$  que a  $1400^{\circ}\text{C}$ .

En lo que se refiere a las diferencias entre núcleo y corteza en la tercera serie, la comparación de las tablas indicadas pone de manifiesto que se repiten en ella los hechos ya señalados en las dos series precedentes. Esto demuestra que en los casos estudiados, las heterogeneidades observadas en las distintas zonas de los gránulos de clínker no son causadas, al menos exclusivamente, por la acumulación de cenizas del combustible. Las cenizas, aún admitiendo que en algún caso influyen en el sentido indicado, ejercen una acción que en el presente es poco importante frente al hecho "natural" de la heterogeneidad.

Por otro lado, si las cenizas de los carbones contienen fundamentalmente  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y a ellas se debiera en exclusiva la acumulación de los dos últimos óxidos en las zonas corticales de los gránulos de clínker, también habría de acumularse el primero, pues no hay una razón inmediata para admitir que la difusión de la sílice hacia el interior de los gránulos sea más rápida y completa que la de la alúmina y el óxido férrico. Ello lleva a la conclusión de que en los casos estudiados correspondientes a la primera y segunda serie de experiencias, la parte de ceniza del combustible incorporada al crudo se mezcla homogéneamente con él, es decir, su incorporación se efectúa antes de la zona de clinkerización y antes de que tenga lugar el comienzo de formación de fase líquida.

Este debe ser el caso más general en los hornos rotatorios, tanto de vía húmeda como de vía seca, y entre éstos los Lepol. Lo que sí depende del tipo de proceso y del horno, y de las dimensiones de éste, es la cantidad de cenizas del combustible que del total de las mismas se incorporan al crudo. Conocida mediante



ensayos prácticos la proporción de cenizas incorporadas para cada horno en particular y con cada carbón empleado, y en el caso de que la mezcla con el crudo sea íntima y homogénea y tenga lugar antes de la zona de clinkerización, el problema de la corrección del crudo por las cenizas es cuestión resuelta en general; para que la solución sea total y práctica basta sólo con disponer de una calidad uniforme de carbón, por lo menos en cuanto a contenido en cenizas se refiere, o tener la posibilidad de efectuar mezclas de diferentes partidas con objeto de lograr mantener dicho contenido entre límites estrechos. Se afianzan los resultados si las condiciones mecánicas del horno y la marcha del proceso de cocción son tales que se consigue en todo momento, como queda dicho, un granulado de clinker muy menudo.

Al estudio puramente químico de las distintas zonas de los gránulos de clinker habrá de acompañar, más adelante, un estudio microscópico; éste puede ser valiosamente complementario, en el sentido de fijar en qué medida coadyuva la incorporación de cenizas y la forma en que ésta tiene lugar según los hornos y las condiciones técnicas de fabricación, al hecho general probado de la heterogeneidad de composición del clinker. A la vista de las indicaciones hechas tanto al tratar de la incorporación de cenizas [1,b)], como de la observación microscópica del clinker [1,e)], puede decirse que los resultados de dicha técnica aplicada a tal estudio no tienen en su mayoría carácter general, por lo que un estudio sistemático de numerosos clínkeres de las más diversas procedencias y obtenidos por los distintos métodos de fabricación y en las más variadas condiciones parece, a primera vista, que habrá de conducir a conclusiones generales de interés, supliendo las deficiencias inherentes en todo caso a los resultados basados en composiciones potenciales calculadas.

## 5. CONCLUSIONES.-

Con los resultados del trabajo experimental que queda expuesto, y teniendo en cuenta lo tratado en la discusión de los mismos pueden establecerse las siguientes conclusiones:

- 1.- Existe en general en los gránulos del clínker de hornos rotatorios una heterogeneidad de distribución de componentes elementales y constituyentes mineralógicos por lo que respecta a las zonas poriféricas e internas de dichos gránulos.

La heterogeneidad se manifiesta en el sentido de que en las zonas corticales existe mayor cantidad de alúmina y óxido férrico, y por tanto de  $C_3A$  y  $C_4AF$  potenciales y de fase líquida a la temperatura de clinkerización, que en las zonas nucleares. Por el contrario, en éstas abunda más la cal libre y la sílice, fundamentalmente. En consecuencia, los módulos e índices varían también en la forma que es de prever, siendo mayor el módulo silíceo del interior del gránulo y menor el módulo de fundentes y el grado de saturación en cal.

- 2.- La variación en las cifras analíticas, de módulos e índices y de composición potencial y fase líquida calculadas, puede considerarse como que tiene lugar de manera continua, con su sentido en cada caso, a lo largo de una dirección radial cualquiera de los gránulos.
- 3.- Lo expuesto en las dos conclusiones precedentes se cumple también en el caso de clínker cocido con fuel-oil y en general con combustibles exentos de cenizas, por lo que es un hecho independiente de

la influencia de éstas, las cuales pueden, no obstante, realzarlo.

4.- En los casos estudiados, en vista de los datos analíticos y de los valores del  $C_3S$  y el  $C_2S$ , así como de la relación  $C_3S/C_2S$  en las zonas corticales y nucleares del granulado del clínker, parece evidente que la incorporación de cenizas de carbón tuvo lugar en la zona de preparación del horno (rotatorio de vía húmeda) y lejos de la zona de clinkerización, indicando que en casos como éste la corrección de la dosificación del crudo por las cenizas incorporadas, es eficaz y fácil de realizar.

5.- En razón a la uniformidad y mejora de la calidad del clínker obtenido en unas condiciones dadas debe tenderse a que el granulado del mismo resulte lo más menudo posible. Ello favorece también las condiciones de cocción y enfriamiento y las posteriores de molturación, tendiendo al mismo tiempo a evitar la formación de costras y anillos en los hornos. Es posible que el clínker resultante sea a la vez más compacto, más denso y mayor el correspondiente peso del litro.

En este sentido parece ser que el aumento del número de cadenas y de la zona de éstas a lo largo de los hornos rotatorios de vía húmeda tiende a reducir el tamaño de los nódulos y a aumentar la uniformidad de los mismos.

6.- La práctica de rociar con agua el clínker a la salida del enfriador tiene un cierto sentido tan só-

lo en el caso de enfriadores de escaso rendimiento y en cuanto que produce el efecto de un templado más brusco que el que tendría lugar espontáneamente al aire; en ningún caso puede aducirse que tal práctica evite la expansión del cemento por apagado de su cal libre.

- 7.- El análisis estadístico de los datos analíticos y de composición potencial calculada, así como de sus medias aritméticas, correspondientes a zonas corticales y nucleares de un mismo clínker, revela que tan sólo tienen un valor representativo las cifras medias correspondientes a los primeros y, si acaso, las de  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $C_3A$  y  $C_4AF$  correspondientes a las segundas. Ello de por sí permite ahorrar trabajo y tiempo en la preparación y análisis de muestras destinadas a poner de manifiesto cualitativa y cuantitativamente heterogeneidades de composición y estructura en ambas zonas, así como de asignar a cada resultado su verdadero valor.
- 8.- El análisis químico se revela como complementario y, en los casos de mayor sencillez, como sustituto eficaz de la observación microscópica a los efectos de detectar heterogeneidades y estudiar las condiciones de enfriamiento del clínker y de incorporación de las cenizas del combustible. No obstante, la observación microscópica permite afinar más que el examen puramente químico, cuando ello es necesario, por lo que en otro lugar se tratará de completar con dicho aspecto los resultados del presente trabajo.

- - -

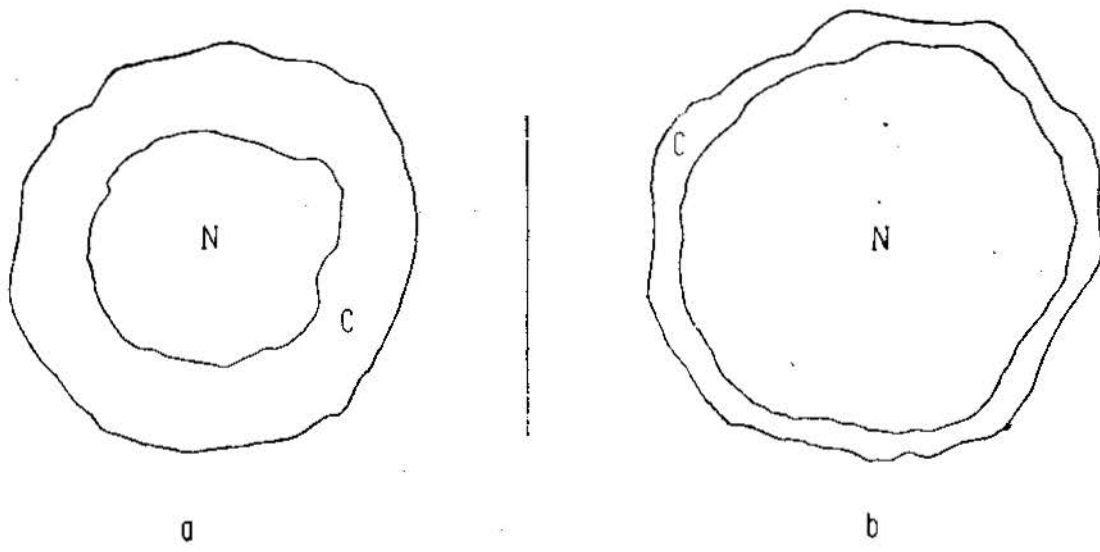


Fig. 1

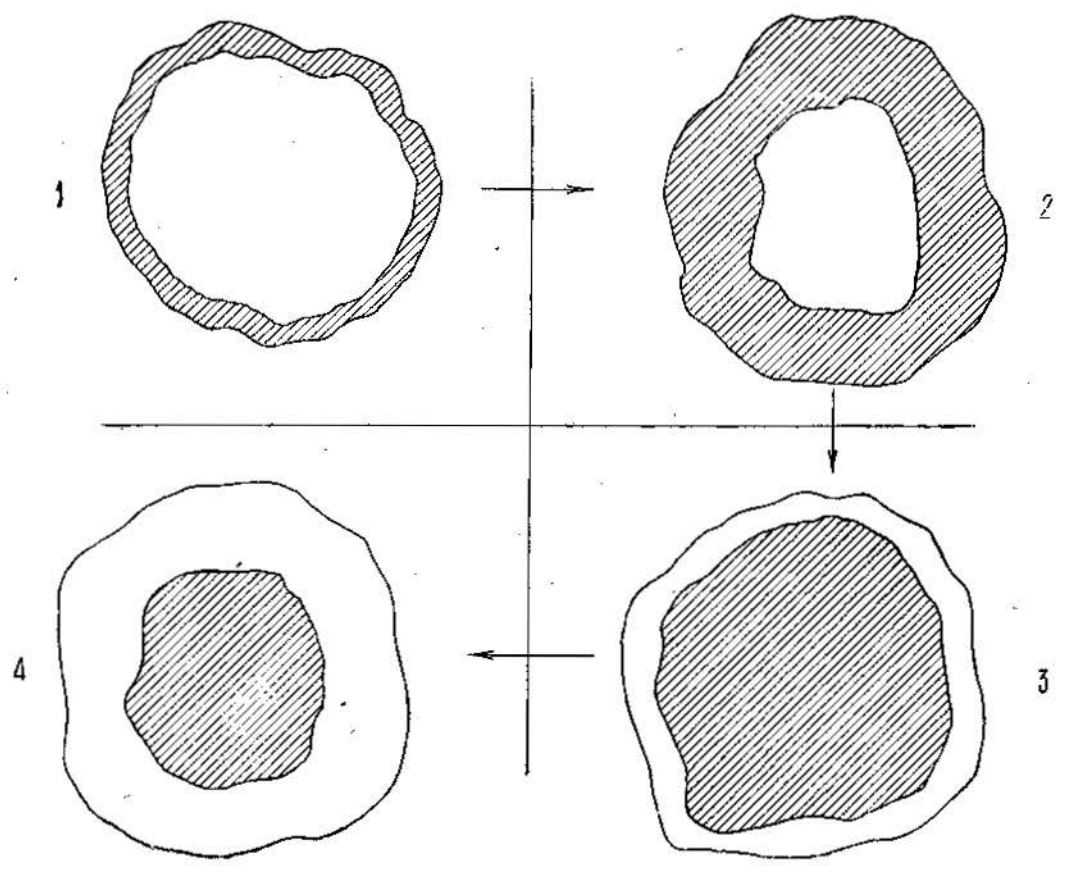


Fig. 2

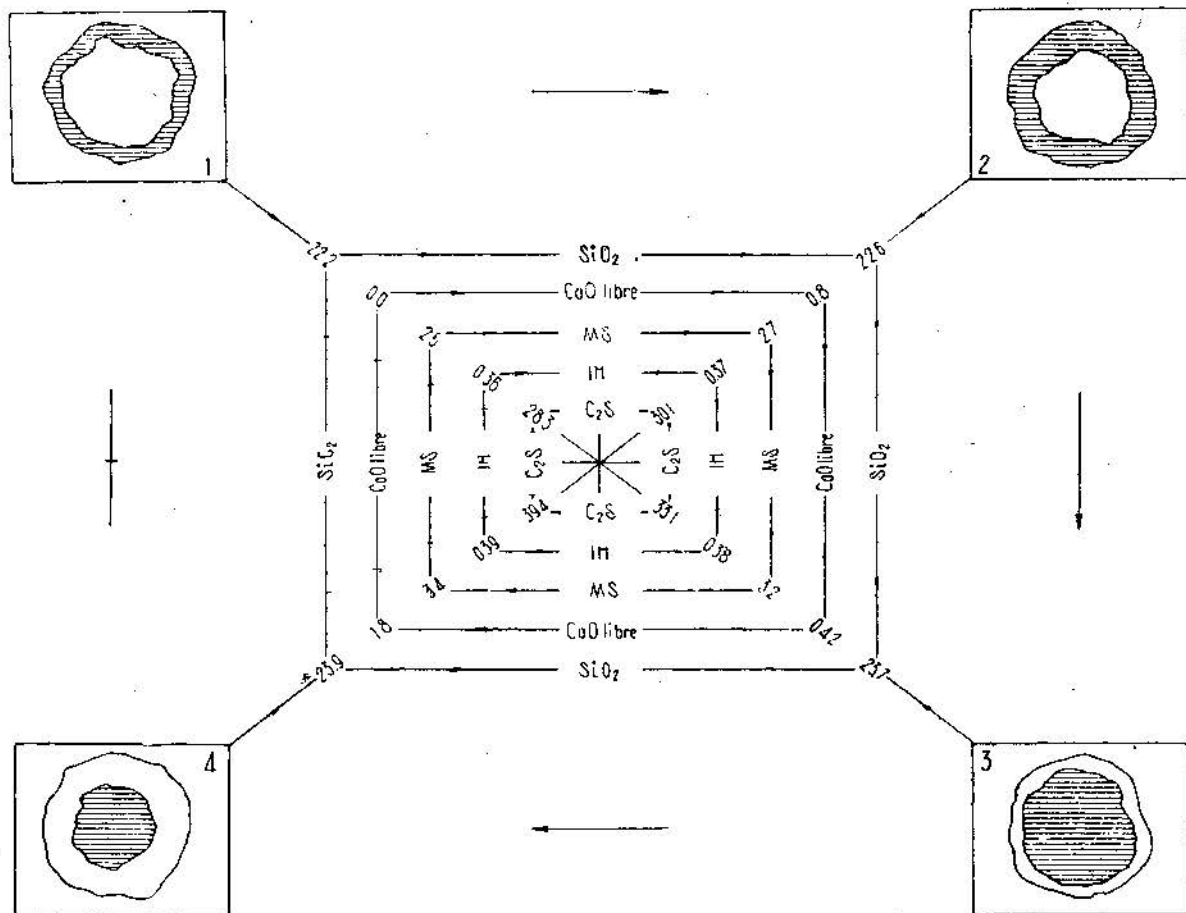


Fig. 3

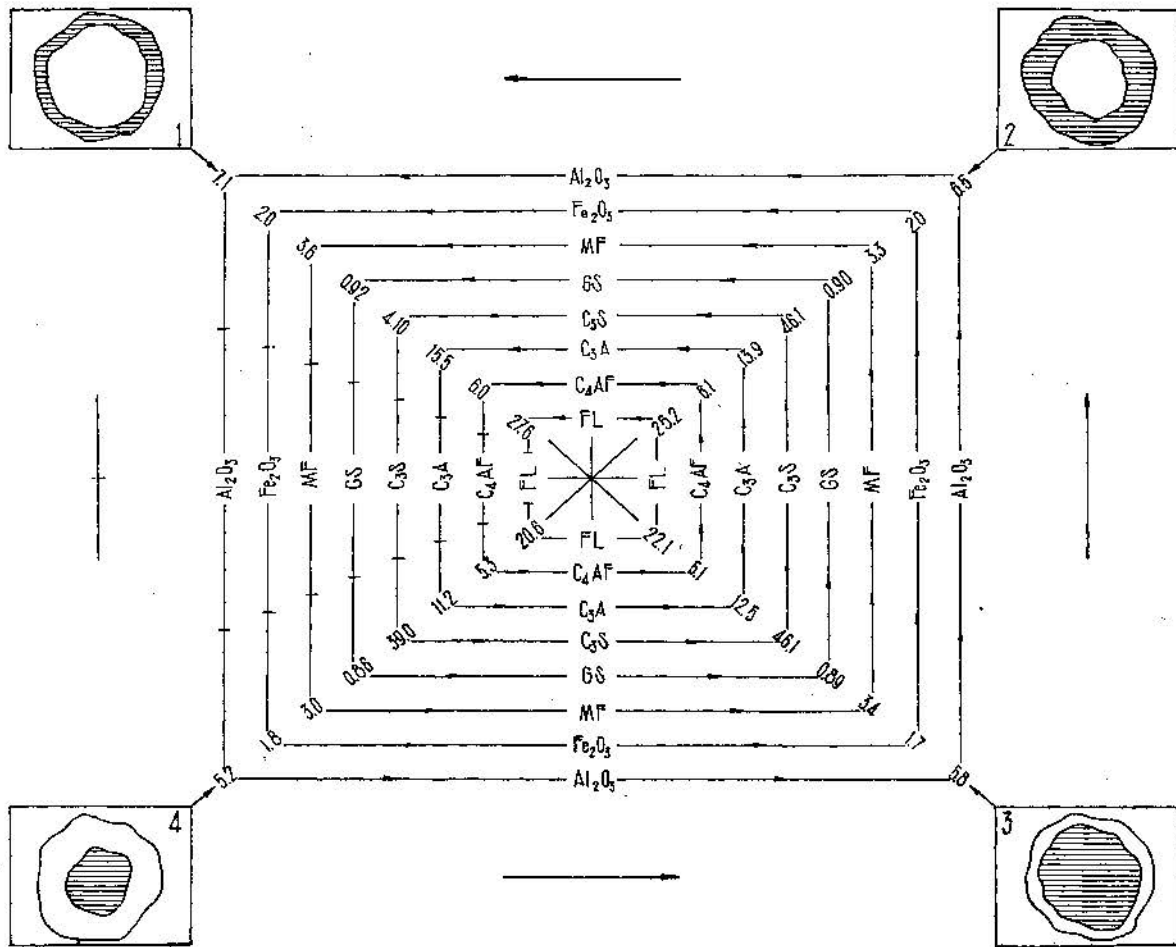


Fig. 4

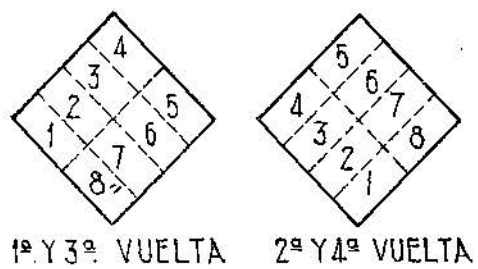


Fig. 5.—Orden que se sigue al apisonar las probetas de ensayo.