

- Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento -

613-27 INVESTIGACION SOBRE CALCINACION E HIDRATACION DE LA CAL

(Lime Calcination and Hydration Research)

Victor J. Azbe

De: "ROCK PRODUCTS", nº 2, Febrero 1954, pág. 118

- - -

El autor comenta uno de los artículos más interesantes aparecidos sobre cal y publicado en el número de Octubre de 1953 de la revista alemana "Zement-Kalk-Gips" por el Dr. J. Wuhrer de la Rheinische Kalksteinwerke, Wulfrath, una de las empresas mayores productoras de cal del mundo.

El artículo es una extensa investigación sobre calcinación e hidratación. Es un trabajo largo, que comprende varios capítulos y de los cuales Azbe sólo comenta el primero, que es el de calcinación, y cuyas ideas damos a continuación.

"El autor del artículo, no sólo desarrolla e ilustra el efecto de temperatura y tiempo de calcinación sobre la reactividad de la cal resultante, sino lo que es más importante, presenta las razones que dan lugar a ello.

Los ensayos del Dr. Wuhrer se hicieron con mucho cuidado y se repitieron para su comprobación, por lo que sus resultados deben considerarse de confianza. Sin embargo, sólo podrán — aplicarse a la caliza que él usó, ya que para otras los resultados serían algo diferentes, aunque la tendencia general sería del mismo tipo.

Su materia prima tenía un peso específico comprendido entre 2,7 y 2,75. Era pues bastante densa, casi calcita pura y de muy buena calidad como indica el siguiente análisis químico:

Insoluble y sílice	0,24 %
Al ₂ O ₃	0,23 %
Fe ₂ O ₃	0,09 %
CaO	55,53 %
MgO	0,30 %
SO ₃	Trazas
CO ₂	43,44 %

Se presentan dos gráficos del Dr. Wuhrer. En la fig. 1 establece la relación de la temperatura y el tiempo con el peso específico de la cal resultante. Los puntos representan los distintos ensayos y resulta interesante ver con qué aproximación siguen sus respectivas curvas, lo cual inspira confianza en cuanto a la perfección de los ensayos.

La cal calcinada a las temperaturas más bajas, ocupará el espacio inicial de la piedra como cal. Puede ocupar un poco más del espacio inicial, porque en cocciones débiles se encuentra en un estado ligeramente dilatado, hecho que encontramos en nuestros laboratorios simultáneamente que el profesor Murray. El volumen aparente de la cal, sin embargo, será principalmente hueco, porque el peso específico real del óxido cálcico es 3,3, en tanto que el peso específico aparente de la cal es 1,57 ó menos. Este es un hecho bien conocido; la cal se agrieta, se hace gruesa de estructura y se desactiva, y todos estos hechos los aclara con detalle el Dr. Wuhrer.

Este indica que la agrupación de partículas esféricas con el mínimo apelmazamiento resultaría en un espacio vacío de

47,6%, mientras que el de la cal ligeramente calcinada, aun de la piedra densa por él utilizada sería 52,5, indicando así la presencia de cavidades. Sin embargo, estas conclusiones no se basan sólo en determinaciones gravimétricas, sino que además las probetas calcinadas sufrirán una trituración fina y las partículas constituyentes serán examinadas y medidas con ayuda de microscopios óptico-petrográfico y electrónico.

Estos aparatos revelaron que en el caso de la cal ligeramente calcinada, las partículas individuales tenían un punto de contacto, como tendría una masa de esferas en el apelmazamiento mínimo posible, contacto que en un calentamiento aumentado pasaría a contacto superficial. Las pequeñas partículas iniciales tenían una tendencia a crecer a expensas de las partículas adyacentes, engendrando otras mayores y a la vez más juntas, continuando así hasta alcanzar la cal, llamada ya "quemada a muerte", el estado de un material sinterizado.

Los poros que inicialmente eran grandes y comunicados entre sí, gradualmente se hacen más pequeños y algunos se aíslan totalmente. Puesto que sólo los poros abiertos permiten el acceso del agua, los cerrados inhiben la reacción en sus alrededores, a menos que una desintegración de la masa durante el proceso de hidratación establezca un camino de acceso.

El método del Dr. Wuhrer para determinar la porosidad - abierta y cerrada, se basaba primero en establecer el peso específico de la cal cubierta con parafina y después, por eliminación - de la parafina con calor, determinar el aumento de volumen por inmersión en alcohol.

La fig. 1 representa la relación de la temperatura y -- tiempo de calcinación al peso específico resultante de la cal o lo

que también puede llamarse peso específico aparente, ya que sabemos que el óxido cálcico tiene un peso específico de 3,3. Señalaremos que la cal calcinada y mantenida a una temperatura de 800°C, aumentó solo muy ligeramente en su densidad, aun con un tiempo de calentamiento muy prolongado. El Dr. Wuhrer llama a esto "Cocción Blanda Teórica".

En realidad no es exactamente "Teórica" porque nosotros encontramos que el mínimo de temperatura de calcinación con el mínimo de concentración de CO₂ se encuentra quizás alrededor de 650°C, temperatura a la que puede suponerse, a juzgar por las curvas del Dr. Wuhrer, la cal mantendría indefinidamente su volumen inicial.

Sin embargo, prácticamente coincidimos con el autor en suponer 800°C la temperatura de "cocción blanda". Esta se produciría a velocidad de calcinación baja y con una concentración interfacial de CO₂ de un 30%.

Las citadas curvas demuestran que, independientemente de la temperatura, todas las muestras inicialmente tenían el peso específico de la "Cocción Blanda", pero desde aquí se separaban a velocidad creciente, separación que en las temperaturas superiores llega a ser instantánea.

Es particularmente interesante que para cada temperatura hay un límite aparente en la elevación del peso específico; asimismo, es de considerar el tiempo requerido para alcanzar el máximo de densidad. Hasta los 1200°C inclusive, el tiempo era largo; a 1300°C, sin embargo, no sólo el incremento en densidad para los 1000°C era mucho mayor, sino que también el tiempo requerido para alcanzar el máximo era menor. El Dr. Wuhrer atribuye es-

to a un fenómeno de sinterización, suponiendo que la cal adquiere un estado semiplástico que conduce a una consolidación más rápida que en el estado inicial seco. En realidad hay un cambio muy pronunciado entre las curvas de 1200 y 1300°C, cambio totalmente explicado por los estudios microscópicos.

En la medida y recuento de partículas superiores a 0,3 μ de diámetro, se utilizó un microscopio petrográfico con luz monocromática; en el caso de estudiar partículas menores se requiere un microscopio electrónico.

A este respecto se encontró lo siguiente: Las partículas de cal tratadas a 800°C tenían un diámetro de 0,3 μ ; todas tenían aproximadamente este tamaño aún con diez horas de exposición a esa temperatura, lo que explica el por qué la cal mantenía virtualmente el peso específico inicial.

Las partículas unidad tratadas a 900°C, también conservaban el tamaño inicial de 0,3 μ , pero después de 10 horas de calefacción aumentó a 0,5-0,7 μ , lo que explica la forma de la curva correspondiente; análoga interpretación aumentada puede darse a las curvas 1000 y 1100°C.

En la de 1200°C había un cambio, a la media hora de calentamiento, con paso de tamaño de 3 a 5 μ ; ampliando la calefacción a 10 horas se pasa de 6 a 13 μ . El tipo de empaquetamiento también cambió y ya aparecieron varias superficies de contacto. Sin embargo, aún podían reconocerse fácilmente las cavidades y los canales de conexión.

Después de 12 horas de calefacción a 1200°C había un nuevo cambio en el material; la cal no podía triturarse tan fácilmente, las superficies de las partículas eran más lisas y más densas.

Había una heterogeneidad tanto en tamaño como en forma y los ángulos y aristas eran cortados como en el vidrio molido.

El Dr. Wuhrer señala que la temperatura a que comienza la sinterización será distinta para las diferentes calces, pero para saber cual es la línea divisoria y evitarla, es necesario conocer a cada temperatura el principio de sinterización en función del tiempo. Establece que hay una limitación clara y menor para una diferencia en peso específico de 1,6 y 2,4 que entre 2,4 y 2,5.

En la fig. 2 se reúnen gráficamente ideas muy interesantes. Está basada en la fig. 1, medidas microscópicas y cálculos. El tiempo de calentamiento no se toma en consideración al menos de un modo directo. Establece, por ejemplo, que la cal de peso específico 2,3 será la misma si se somete a 1100°C durante 10 horas que a 1200°C durante solo 4 horas.

Sobre la curva de peso específico, se localiza en 2,45 el punto de sinterización inicial, determinado microscópicamente. En este estado la sinterización es muy lenta, porque la temperatura de 1150°C, es baja cuando la pureza de la cal es elevada. Las dos curvas de porosidad indicadas por separado, se superponen en realidad hasta el punto de sinterización, en que gradualmente empiezan a separarse, síntoma de la aparición de poros cerrados.

La inclinación de la curva de peso específico demuestra que un sinterizado de la cal con peso específico 3,3, sólo podría conseguirse a temperatura mucho más alta, ya que sería necesario un estado casi líquido para eliminar los poros ocluidos.

Una de las curvas nos da el diámetro medio de partícula y revela el engrosamiento rápido de la estructura y aumento del intervalo de tamaños.

Muy interesante es la superficie específica que se calculó a partir de los tamaños de partícula medidos microscópica - mente. La cal a 800°C presentó una superficie de 9 m² por gramo; esta superficie decae muy rápidamente, siendo en el punto en que tienen lugar el principio de sinterización de sólo el 3% de la cifra indicada, hasta llegar a ser casi igual a cero a 1300°C.

Esto explica la diferencia en reactividad de la cal; la virtualmente explosiva o de "Cocción Blanda" y la realmento "Muerta" ya sinterizada. Como establece el Dr. Wuhrer, no se trata de una característica química sino puramente física, asunto de superficie útil para reaccionar.

Por molienda de la cal fuertemente cocida pueden reco-brarse superficie y reactividad pudiéndose quizás igualar el pro- ducto a una cal de cocción más blanda. Sin embargo, el estado muy activo de ésta última difícilmente pueda alcanzarse; de todos mo- dos sus líneas de difracción de rayos X, relativamente ensancha- das en comparación con las estrechas y punteadas de la cal quema da a muerte, nos revelaría su diferenciación.

Concretamente, las ideas y datos referidos anteriormen- te sólo pueden aplicarse a muestras que pueden calentarse unifor- memente y no a tamaños mayores. Cualquier trozo mayor consistirá en un intervalo de productos cuya naturaleza dependerá del gra- diente de temperatura con el tiempo a través de cualquier plano que pase por el centro de la muestra; las características de es- tos productos pueden obtenerse de la fig. 1 siguiendo las líneas isocróneas. El Dr. Wuhrer dedica gran parte de su artículo a esta fase del problema de la cocción de la cal".

A continuación damos un breve resumen de los capítulos segundo y tercero, según el trabajo original del Dr. Wührer.

En el segundo relaciona la constitución de la cal viva con la reacción de apagado. Según él, la velocidad en el apagado y aumento de temperatura en el mismo, son directamente proporcionales a la superficie específica.

La superficie específica de la cal sinterizada aumenta por multuración, así como la rapidez en el apagado. Por el contrario en el caso de la cal de débil cocción, no hay mejora posible, pues su superficie específica interior es tan elevada que no puede aumentar simplemente moliendo.

En el tercer capítulo habla de las reacciones que se producen durante la cocción de la cal.

La calcinación de la piedra caliza en trozos, se produce del exterior al interior en una zona estrecha. La temperatura de disociación aumenta un poco con la temperatura de cocción aumentada y baja -en caso de temperatura de cocción constante- a medida que la zona de calcinación penetra en el trozo. La temperatura en la superficie del trozo, difiere poco de la temperatura de los gases, produciéndose, por lo tanto, el descenso principal de temperatura en el trozo mismo.

La sinterización de la cal viva tiene lugar a partir de la superficie. Aumenta con la magnitud de la piedra y el grado de temperatura, pero sobre todo si la influencia de la temperatura se mantiene después de la calcinación.

El coeficiente de conductividad de la cal de débil cocción a base de caliza densa es de $\lambda=0,8$ kcal/m.h.°C. La duración de la cocción T puede calcularse según la ecuación:

$$\lambda = 0,8 \text{ Kcal/m h}^\circ\text{C.}$$

$$T = \frac{.R.a^2}{2 \lambda . \Delta \theta . 10}$$

Esta ecuación no sirve más que para el caso en que el calor penetra paralelamente; si las piedras son cúbicas, redondas o de forma cualquiera, conviene hacer intervenir un factor de corrección.

F.S.S.

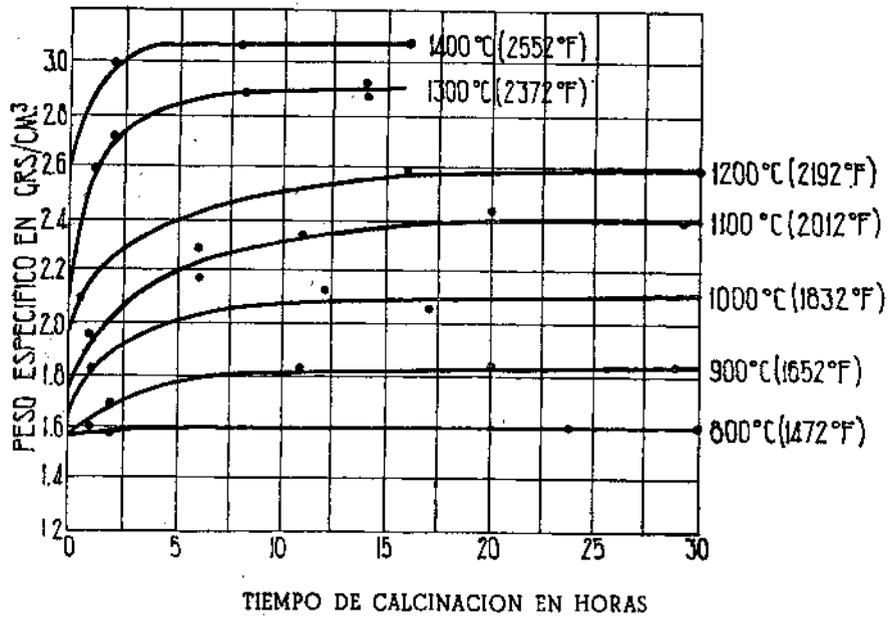


Fig. 1.

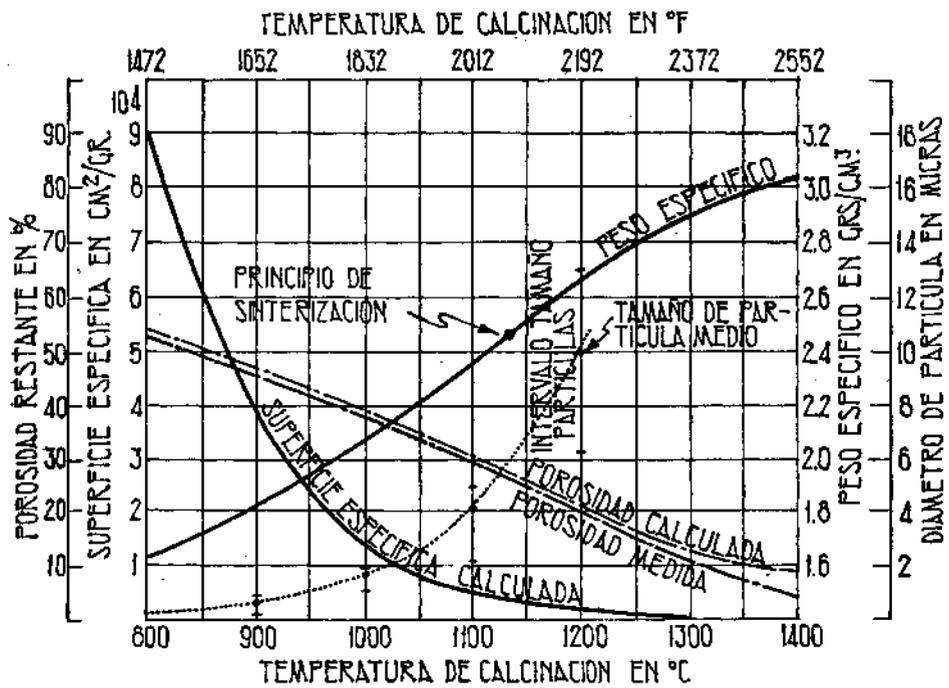


Fig. 2.