

- Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento -

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

Doctor J. Calleja Carrete

- - -

b) Las cenizas del combustible

A nuestro juicio, en la ceniza del carbón quemado en un horno de cemento hay que distinguir dos partes: una, que es - arrastrada por el tiro hacia la chimenea y eliminada así, junto con una pequeña parte del crudo en forma de polvo; y otra, que de un modo u otro se incorpora al clinker.

Aparte, claro está, de que posiblemente una pequeña porción de ella puede dar lugar, independientemente y por separado, a silicoaluminatos de hierro que se muelen después, junto con el clinker.

La proporción de ceniza eliminada por el tiro depende de éste, del método de fabricación (vía seca o húmeda), de la longitud del horno, del tipo de horno (Lepol, rotatorio con cadenas etc.) y de la propia naturaleza de las cenizas, como factores más decisivos. No creemos sea posible fijar dicha proporción en general; tan sólo en casos muy particulares y con absoluta constancia de las variables más influyentes puede ser factible fijar un valor no más que aproximado.

La ceniza que se incorpora al crudo puede hacerlo, - bien en la zona de preparación del material (descarbonatación o incluso secado en el proceso de vía húmeda), o en la zona de clinkerización. Ello podrá depender, entre otros factores, del tamaño, densidad y composición de las partículas de ceniza y también

I N D I C E

=====

Cemento

611-30	Contribución al estudio de la estructura del clinker de cemento portland (continuación) .	pág.	1
611-31	Como prevenir el falso fraguado en los cementos de horno alto	"	9

Cerámica, varios.

631-19	Colocación en el horno y cocción (continuación)	"	17
--------	---	---	----

Hormigón

680-21	Tecnología moderna del hormigón	"	22
688- 7	Control de la dosificación del cemento en el hormigón	"	33
	Análisis y ensayos	"	38
	Bibliografía	"	50

- - -

silíce, alúmina y óxido férrico, y aunque excepcionalmente contengan cal, la proporción de ésta frente a los otros óxidos de carácter ácido y fundente es muy inferior a la proporción existente en el crudo, su incorporación al mismo en la zona de clinkerización eleva la cantidad de fundentes y fase líquida en la parte exterior de los gránulos, facilitando a la vez las reacciones entre la sílice y la cal.

De hecho está comprobado que los componentes de las cenizas del carbón forman a veces alrededor de los gránulos de clínker una película o costra cuya composición es distinta de la composición media de éste. La composición resultante en esta corteza depende de la naturaleza química de las cenizas; un clínker muy rico en sílice es siempre más pobre en C_3S que otro no tan rico, aun cuando en el caso del primero el contenido total en silicatos sea mayor. La razón está en que una mayor riqueza en sílice va acompañada, bien de una mayor escasez de cal, o en sexquíóxidos, que, como queda indicado, dan lugar a la formación de la fase líquida y favorecen las reacciones entre la sílice y la cal, o bien la escasez se extiende a ambos. En el caso de la costra formada por la ceniza es lógico pensar en una escasez de cal para formar en gran proporción el silicato de mayor basicidad, por lo que los gránulos de los clínkeres que han incorporado muchas cenizas en la zona de clinkerización posiblemente presenten menos C_3S y más C_2S en la zona cortical que en las zonas media e interna.

Por otra parte, no hay que olvidar que la mayor abundancia de fundentes favorece la transformación del C_2S en C_3S , como más adelante se indica. Por tanto, la influencia de las cenizas es dudosa en cuanto a producir en la periferia de los gránulos de clínker un desplazamiento a favor de uno u otro de los silicatos cálcicos.

Hay una etapa intermedia en la difusión de las cenizas y concretamente de la sílice de éstas hacia el interior del gránulo de clínker, consistente en la retrogradación o resorción del C_3S a C_2S (3). En efecto, la sílice de las cenizas toma la cal para combinarse con ella, bien sea de la cal libre aún existente o, lo que es más probable, de la del C_3S ya formado, al que convierte en C_2S . Esta reacción está favorecida también por la presencia y mayor abundancia de sexquioxidos en la zona periférica de los gránulos. En los clínkeres industriales apenas es apreciable esta fase de la difusión de las cenizas, puesto que el C_2S procedente de la retrogradación del C_3S casi instantáneamente toma la forma redondeada definitiva, característica en las observaciones microscópicas, sin que queden huellas de la primitiva forma exagonal de los cristales de C_3S que dieron lugar a aquél. Todo lo cual prueba que la sílice de las cenizas se difunde hacia el interior de los gránulos de clínker buscando la cal, y no a la inversa.

En definitiva, la incorporación de cenizas al crudo, según la forma en que tenga lugar y otras circunstancias, producirá una variación en los contenidos en C_3S y C_2S de las zonas periféricas y nucleares de los gránulos de clínker; el signo de esta variación es difícil de determinar a priori, pues hay acciones que obran en sentidos contrarios.

La sílice, la alúmina y el óxido férrico están limitados en un crudo de cemento; para un porcentaje fijo de cal, si la cifra de sílice es alta, las de alúmina y óxido férrico serán probablemente bajas, con lo cual se eleva la temperatura de calcinación perdiéndose las ventajas de un alto contenido en cal, como es la obtención de cementos de endurecimiento rápido. Si, por el contrario, el porcentaje de cal es bajo, un incremento de la

alúmina y el óxido férrico puede dar lugar a cementos rápidos y ricos en compuestos de alúmina de escaso valor hidráulico.

Así pues, un aumento de sílice a expensas de la alúmina y el óxido férrico, si bien hace más difícil la clinkerización, produce un clínker cuyo fraguado es más fácil de regular. En este sentido la alúmina y el óxido férrico, cuya relación determina también la relación C_3A/C_4AF , actúan de modo parecido; si aumenta la alúmina para un contenido fijo de óxido férrico, o si disminuye éste, el fraguado se acelera. La sustitución parcial de alúmina por óxido férrico, o el aumento de éste último, hacen disminuir la relación C_3A/C_4AF , y puesto que el C_4AF fragua más despacio que el C_3A , el aumento conjunto de esta alúmina y óxido férrico es más soportable que el de alúmina sola, o que la disminución del óxido férrico aisladamente. Este es uno de los aspectos de la no equivalencia entre ambos óxidos, de la cual se vuelve a tratar más adelante.

Lo que antecede permite prever los casos límite que pueden presentarse y que tiende a producir en mayor o menor grado la incorporación de cenizas cuando la aportación de éstas es importante, según la composición de las mismas y la dosificación y características del crudo.

En procesos de vía húmeda, utilizando combustibles muy impuros, se han encontrado clínkeres heterogéneos con zonas bicálcicas de varios milímetros. Estas presentan en general una coloración amarillenta explicable, si se admite que las cenizas (generalmente arcillosas) que se depositan sobre el clínker contienen aún carbono, que produce una reducción parcial del óxido férrico a ferroso en el lugar en que se fijan (3).

Con combustibles de menor contenido en cenizas (25%), el riesgo de formación de zonas bicálcicas es menor, encontrándose a veces en las zonas periféricas de los gránulos de clínker es trechas fajas de C_2S en forma de arco de círculo, a poca distancia del borde. La explicación es la siguiente: al recubrirse de cenizas un gránulo de clínker se produce una zona belítica; si se forma después otra capa más externa de crudo normal, ésta da lugar a una zona más alítica. Ello puede suceder por una parada mo mentánea del horno. En general, con combustibles de pocas cenizas el clínker es más homogéneo.

En algunas fábricas trabajando incluso con horno Le-pol ha habido ocasión de comprobar recientemente heterogeneidades del género de las expuestas (4).

De aquí que las cenizas de carbón cooperen a que se produzca el hecho general ya señalado de la heterogeneidad de - composición en las distintas zonas del gránulo de clínker, hecho que ya se ve a priori que, si bien tal vez en menor proporción, ha de observarse igualmente en gránulos obtenidos por cocción con - combustibles exentos de cenizas (gas natural, fuel oil, etc.). Tal sucede, por ejemplo, con los clínkeres de cemento blanco cocidos con dichos combustibles en evitación del aporte de hierro, y por tanto de coloración, que llevaría consigo la incorporación de cenizas de carbón.

c) El rociado del clínker

Hay una práctica de fabricación bastante extendida y que en algunos países se tolera, si bien no se recomienda, consis

(4) Ferrer Maluquer, J. M.- Comunicación Privada, 1953.

tente en templar el clínker por riego con agua, bien a la salida del enfriador o bien durante el transporte al silo-hangar. Tiene por objeto este templado, al parecer, según la idea de quienes lo practican, apagar la cal libre que el clínker pudiera contener, - evitando así que sea expansivo el cemento resultante. No es verosímil que de este modo se consigan los resultados deseados, por cuanto que, como está demostrado (5), la cal libre no está situada preferentemente en la parte externa de los gránulos del clínker, única sobre la que puede actuar el agua, sino en su zona más interna en la que, en general, el agua no puede penetrar en absoluto, dada la compacidad y escasa porosidad del clínker granulado. Por supuesto que la cal libre que se encuentra como inclusión en los grandes cristales de C_3S y C_3A , tampoco se apaga en la operación del rociado.

La hipotética cal libre CaO de la corteza granular, por tratamiento por agua se transformará en hidróxido $Ca(OH)_2$ que también sería detectable por el método analítico utilizado en nuestro trabajo anterior (5). Pero casi inmediatamente este hidróxido absorbería CO_2 del aire, transformándose en carbonato no detectable. Esto podría oponerse a la explicación dada por nosotros acerca de la distribución heterogénea de la cal sin combinar, pero en tal caso, debido a la incorporación de agua y de carbónico, los correspondientes clínkeres, y más aún sus zonas corticales, habrían de dar unos valores de pérdida de peso por calcinación que, en realidad, no dan en ningún caso.

(5) Calleja, J.- Contribución al Estudio de la Estructura del Clínker de Cemento Portland.- 1. Heterogeneidad en la Distribución de la Cal Libre.- U. A. M. C. Nº 24 (1952).

Die heterogene Verteilung des freien Kalkes im Portlandzement-Klinker.- Zement-Kalk-Gips, 5/41, 206 (1952).

Por otra parte, la distribución heterogénea de la cal libre se ha comprobado, no sólo en clínkeres que han sido sometidos a un templado al salir del enfriador del horno, sino en otros muchos que no han sufrido este tratamiento.

- - -

(Continuará)