

- Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento -

615-27 PROCEDIMIENTOS DE FABRICACION DEL CEMENTO SULFOMETALUR-  
GICO

(Über die Verfahren zur Herstellung von Gipsschlackenzement und neue Entwicklungsmöglichkeiten)

Fritz Köberich

De: "ZEMENT-KALK-GIPS", nº 6, Junio 1949, pág. 109

- - -

Se considera como descubridor del cemento sulfometalúrgico a H. Kühl, quién en 1908 patentó, con la referencia D.R.P. 237777/80b, la fabricación de cemento por molienda de escorias - granuladas con una proporción de yeso por encima del 2%. En esta patente se indica que, sobre las resistencias desarrolladas, no influye el que se emplee yeso crudo, yeso cocido o yeso Estrich, o anhídrita natural. Las distintas variedades de yeso sólo dan lugar a diferencias en lo que concierne a las características del fraguado.

Según parece, el mismo Kühl hizo notar ya un defecto - del cemento sulfometalúrgico, el pequeño tiempo de almacenaje que tolera, y trató de corregirlo añadiendo algo de cal; asimismo indicó que estos aglomerantes recuperan su primitiva actividad por adición de un 1% de cal apagada.

Otras patentes para la fabricación del cemento sulfometalúrgico emplean yeso cocido en el mismo intervalo de temperaturas que el yeso Estrich, de 860° a 1200° C o de 900° a 1000° C. La diferencia fundamental entre estos métodos consiste en que las patentes francesas 456474 y 874255 parten de yesos muy puros, o,

por ejemplo, de yeso de la cuenca de París, que contiene como principal impureza de un 2 a un 5% de carbonato cálcico. La cocción de este yeso a 860-1200° C se conduce de modo que se forme alrededor de un 2,5% de óxido de calcio libre, que molido después con las escorias desencadena el endurecimiento del cemento sulfometalúrgico.

L. Blondiau, en su patente D.R.P. 647807/80b, y patentes adicionales, prescribe únicamente una breve cocción del yeso a 900-1000° C, sin que se alcance la descomposición de éste, y la adición, al molerlo después con las escorias, de un 0,2 - 0,5% de óxido de calcio.

Ahora bien, los procedimientos franceses tienen el inconveniente de que, cuando se emplean yesos impurificados por componentes arcillosos, no se forma nada de cal libre, ni siquiera por calentamiento prolongado a 1000° C, porque dichos componentes suelen estar distribuidos de un modo tan fino, que combinan cuantitativamente la cal libre originada en la disolución del sulfato cálcico. En estos casos, sería preciso añadir de un 0,2 a un 0,5% de cal, de acuerdo con la patente de L. Blondiau.

Todos estos procedimientos presentan la desventaja de que las pequeñas cantidades de cal libre presentes se carbonatan con gran facilidad por el anhídrido carbónico del aire, lo cual da lugar a una mala capacidad de almacenamiento en los cementos obtenidos. La carbonatación de la cal libre hace disminuir mucho las resistencias iniciales en particular.

Sin embargo, el inconveniente mencionado desaparece si se sustituye la cal libre por clinker de cemento portland. La patente alemana 498202 del 8.5.1926 prescribe la adición de un -

5% de clinker de cemento portland, caracterizándose además este procedimiento porque el yeso se deshidrata parcialmente y se aplica una molienda por separado con objeto de moler mucho más finamente el yeso que las escorias; se mezclan después los 3 componentes en la siguiente proporción: 80 partes de escorias, 15 de yeso y 5 de clinker. Resulta más ventajosa la molienda por separado porque, cuando se muelen conjuntamente las escorias y el yeso, pierde éste su agua de hidratación debido a la elevada temperatura que reina en el molino. Esto da lugar, ya durante la molienda, a una reacción de fraguado, que continúa al almacenar el cemento caliente en los silos y que perjudica la calidad del mismo.

Los ensayos del autor y los nuevos procedimientos, patentados, para la fabricación de cemento sulfometalúrgico, se refieren fundamentalmente a la aplicación exclusiva de anhidrita artificial, procedente de la cocción entre 300 y 700° C de yeso del Neckar, que contiene aproximadamente un 24% de elementos extraños, sobre todo arcillosos. La proporción de mezcla más ventajosa resultó ser, en casi todos los casos, 18 partes de este yeso cocido y 82 de escorias de alto horno. Los estudios realizados ponen de manifiesto por qué cada clase de escorias necesita, según la proporción de cal que contienen, una cantidad distinta de clinker para conseguirse un endurecimiento óptimo, y el modo de calcular de antemano la cantidad de clinker que debe adicionarse como donador de hidróxido cálcico.

Se han utilizado unas escorias siderúrgicas ricas en cal y alúmina, como las que se obtienen en la metalurgia de los minerales de minette (sideritas jurásicas); se prepararon numerosas probetas, que se ensayaron a lo largo de meses.

Tabla I  
Composición de las escorias de minette

| Procedencia de las escorias | %SiO <sub>2</sub> | %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | %CaO    | %MgO    | %MnO    |
|-----------------------------|-------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|---------|---------|
| Norte de Francia            | 30,3              | 17,4                            | 1,3                             | 44,4    | 3,9     | 0,85    |
| Bélgica                     | 30,3              | 16,4                            | 1,4                             | 45,1    | 4,0     | 0,1     |
| Diedenhofen                 | 31-34             | 15-18                           | 0,8                             | 42-46,2 | 0,38-1  | 0,5-1,2 |
| Völklingen                  | 32-35             | 15-17,7                         | 1                               | 32-42   | 4,5     | --      |
| Halbach                     | 31-34             | 16-19                           | 0,8                             | 40-42   | 2,4-2,9 | 0,5-0,8 |
| Burbach                     | 34,3              | 17,2                            |                                 | 40,2    | 4,2     | --      |

Como se desprende de la Tabla 1, estas escorias se caracterizan por un contenido de cal que fluctúa entre el 38 y el 46%, y un contenido de alúmina del 15 al 18%. No se indica el contenido de óxido de titanio y de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Tabla II

Crecimiento de las resistencias en función del contenido de cal de las escorias, para una adición constante de clínker del 5%

| Escoria<br>% clínker | R/4900<br>Tiempo de fraguado | Resistencia a flexión Kg/cm <sup>2</sup>    |                |                 | Contenido de<br>CaO de las escorias |
|----------------------|------------------------------|---|----------------|-----------------|-------------------------------------|
|                      |                              | Resistencia a compresión Kg/cm <sup>2</sup> |                |                 |                                     |
|                      |                              | 3 días en agua                              | 7 días en agua | 28 días en agua |                                     |
| a<br>5%              | 0,5%<br>1,27 - 4,35 h        | 67<br>206                                   | 78<br>245      | 84<br>285       | 44,0%                               |
| b<br>5%              | 0,4%<br>1,10 - 3,00 h        | 64<br>207                                   | 84<br>275      | 92<br>345       | 44,4%                               |
| c<br>5%              | 0,3%<br>1,05 - 3,45 h        | 57<br>270                                   | 82<br>416      | 95<br>599       | 42,5%                               |
| d<br>5%              | 0,3%<br>1,00 - 3,25 h        | 59<br>242                                   | 88<br>368      | 97<br>508       | 43,3%                               |
| e<br>5%              | 0,6%<br>0,45 - 4,23 h        | 57<br>185                                   | 70<br>205      | 79<br>241       | 45,7%                               |
| f<br>5%              | 0,8%<br>1,10 - 3,40 h        | 52<br>181                                   | 72<br>217      | 87<br>253       | 46,2%                               |
| f1<br>0%             | 0,3%<br>3,25 - 6,05 h        | 48<br>231                                   | 75<br>451      | 78<br>600       | 46,2%                               |

La Tabla 2 indica el desarrollo de las resistencias en las muestras de escoria a, b, c, d, e, f, con una adición fija - del 5% de clinker, pero cuyo contenido de cal oscila entre el - 42,5 y el 46,2%. La escoria más pobre en cal, la c, presenta las resistencias óptimas, mientras que la resistencia a la compresión es tanto más baja, cuanto más alto es el contenido de cal de las escorias. Resulta interesante que las escorias más ricas en cal, las f, arrojen la misma resistencia a la compresión con 0% de - clinker, que las escorias más pobres en cal, c, con 5% de clin - ker, mientras que las escorias f con 5% de clinker poseen una re - sistencia a compresión a los 28 días (en agua) mitad que la de - las escorias c.

Tabla III  
Comparación del endurecimiento del cemento sulfometalúrgico y del cemento de escorias de alto horno

| Composición |         |        | R/4900             | Resistencia a flexión Kg/cm <sup>2</sup>    |     |     |
|-------------|---------|--------|--------------------|---|-----|-----|
| Escorias    | Clinker | Yeso   | Tiempo de fraguado | Resistencia a compresión Kg/cm <sup>2</sup> |     |     |
| 80 partes   | 5       | 15 (x) | 0,3%               | 57  | 82  | 95  |
|             |         |        | 1,05 - 3,43 h      | 270   | 416 | 599 |
| 80 partes   | 20      | 2,5    | 0,3%               | 35  | 50  | 69  |
|             |         |        | 1,55 - 5,15 h      | 109   | 212 | 383 |

(x) Anhidrita artificial

La Tabla 3 compara las características de endurecimien - to de los cementos sulfometalúrgico y de escorias; ambos se mo - lieron hasta un mismo residuo del 0,3% sobre el tamiz de 4900 ma - llas, cargando el molino del mismo modo y con un mismo tiempo de molienda. Se pone de manifiesto que 5% de clinker y 15% de anhi -

dríta poseen una capacidad de endurecimiento mucho mejor que 20% de clinker y 2,5% de yeso.

Tabla IV  
Desarrollo de las resistencias en función de la cantidad de clinker añadida

| Escorias<br>% de clinker | R/4900<br>Tiempo de fraguado | Resistencia a la flexión Kg/cm <sup>2</sup>    |               |                | CaO% |
|--------------------------|------------------------------|--|---------------|----------------|------|
|                          |                              | Resistencia a la compresión Kg/cm <sup>2</sup> |               |                |      |
|                          |                              | 3 días (agua)                                  | 7 días (agua) | 28 días (agua) |      |
| h<br>0%                  | 1,2%<br>0,55 - 4,00 h        | 14<br>66                                       | 50<br>318     | 73<br>517      | 42%  |
| h<br>2,5%                | 1,2%<br>1,25 - 3,15 h        | 48<br>245                                      | 66<br>411     | 84<br>640      | 42%  |
| h<br>5%                  | 0,7%<br>1,20 - 3,10 h        | 73<br>311                                      | 98<br>355     | 115<br>652     | 42%  |
| g<br>1%                  | 2,5%<br>3,00 - 6,15 h        | 43<br>168                                      | 78<br>351     | 80<br>489      | 45%  |
| g<br>2,5%                | 1,0%<br>1,15 - 3,45 h        | 42<br>180                                      | 91<br>337     | 86<br>428      | 45%  |
| g<br>3,5%                | 1,1%<br>1,20 - 2,50 h        | 61<br>178                                      | 87<br>286     | 85<br>313      | 45%  |
| g<br>4,5%                | 1,1%<br>1,15 - 3,00 h        | 58<br>177                                      | 84<br>235     | 85<br>263      | 45%  |

La Tabla 4 da el desarrollo de las resistencias en función de la cantidad de clinker añadida a unas escorias, h, pobres en cal (42% de CaO), y a otras, g, ricas en cal (45% de CaO). Las primeras con 0% de clinker poseen unas resistencias iniciales extraordinariamente bajas y se disgregan como manifestación de la falta de cal, mientras que con 2,5 y 5% de clinker dichas resistencias crecen súbitamente. En las escorias g, ricas en cal, se presenta el caso inverso: con un 1% de clinker arrojan las resistencias máximas a compresión a los 28 días, disminuyendo de un modo continuo hasta casi la mitad al aumentar la proporción de clinker.

Encontramos la explicación de este fenómeno en los fundamentales trabajos de L. Blondiau, quién advirtió claramente que, a diferencia de los morteros de cemento portland, en el cemento sulfometalúrgico las reacciones de fraguado y endurecimiento no tienen lugar en presencia de una solución saturada de hidróxido cálcico (1,2 g de CaO/l), sino en presencia de una concentración de CaO mucho menor, aproximadamente 0,2 g/l. La importancia de estos trabajos reside en que Blondiau demostró científicamente, a través de los mismos, las ventajas de los cementos sulfometalúrgicos frente al portland, metalúrgico y de escorias, cuando han de estar en contacto con el agua del mar. Demostró, además, que los morteros a base de portland en contacto con soluciones de yeso absorben sulfatos de un modo continuo y en cualesquiera circunstancias, hecho que ha de atribuirse a la formación de una sal doble insoluble entre el sulfato cálcico y los aluminatos de calcio, mientras que el mortero de cemento sulfometalúrgico cede constantemente iones  $SO_4 =$  en soluciones acuosas.

Como consecuencia de esta observación fundamental, el autor del presente artículo siguió la concentración de cal de la

fase acuosa del cemento sulfometalúrgico durante el endurecimiento, en presencia de distintas adiciones, relacionándola con las diferencias observadas en el desarrollo de las resistencias.

De los estudios del autor resulta que el clinker que se añade con su contenido de silicato tricálcico, no solamente representa el papel de donador de hidróxido cálcico, regulando la concentración de cal entre 0,2 y 0,3 g de CaO/l, y garantizando así el endurecimiento correcto del cemento sulfometalúrgico, sino que la adición de clinker tiene más bien el efecto de regular la relación resistencia a flexión-tracción/resistencia a compresión. Este efecto regulador se manifiesta especialmente cuando se opera con escorias muy finamente molidas.

La Tabla 5 resume

- 1 - Las principales relaciones entre resistencia y composición granulométrica de los cementos sulfometalúrgicos, resistencias máximas a alcanzar y variación de la relación: resistencia a flexión/resistencia a compresión.
- 2 - Influencia del procedimiento de molienda por separado sobre la regulación exacta del tiempo de fraguado de seado.

#### Notas sobre 1

Los tres primeros cementos se molieron inicialmente con 3,5% de clinker hasta una finura creciente; a continuación, del mismo modo, con 1% de clinker. Se comparan, además, con el cemento sulfometalúrgico técnico "SEALITHOR" y con el "Cemento-B", así como con un cemento de escorias al que se ha añadido un 5% de clinker para elevar la resistencia a la flexión. En la composición granulométrica, la fracción de 0 a 30 micras se eleva desde el 68



Tabla V

Resistencias en función de la granulometría. Procedimiento de molienda por separado

| Escorias<br>% de clinker | Finura de molienda |         | Fracciones en % |      |      | Resistencia a flexión Kg/cm <sup>2</sup> |               |                | Tiempo de fraguado |        | Relación<br>Tracción: compresión |
|--------------------------|--------------------|---------|-----------------|------|------|--|---------------|----------------|--------------------|--------|----------------------------------|
|                          | R/4900             | R/10000 | 0-30            | 0-20 | 0-10 | 3 días (agua)                            | 7 días (agua) | 28 días (agua) | Principio          | Fin    |                                  |
| i 3,5%                   | 1,1                | 6,2     | 77,6            | 65   | 50   | 61<br>178                                | 87<br>286     | 87<br>313      | 1,20               | 2,50 h |                                  |
| i 3,5%                   | 0,6                | 2,5     | 85              | 77   | 59   | 77<br>237                                | 104<br>353    | 90<br>440      | 0,18               | 1,10 h |                                  |
| i 3,5%                   | 0,1                | 0,3     | 93              | 90   | 69   | 93<br>326                                | 109<br>447    | 112<br>603     | 0,05               | 1,00 h | 1 : 5,4                          |
| i 1%                     | 2,6                | 11,0    | 68              | 52   | 33   | 43<br>168                                | 78<br>351     | 80<br>489      | 3,00               | 6,15 h |                                  |
| i 1%                     | 0,7                | 1,1     | 80              | 66   | 42   | 55<br>249                                | 85<br>436     | 91<br>629      | 1,45               | 3,55 h |                                  |
| i 1%                     | 0,5                | 0,8     | 82              | 67   | 53   | 73<br>362                                | 84<br>561     | 97<br>809      | 1,40               | 3,40 h | 1 : 8,3                          |
| "Sealithor"              | 0,3-0,6            | 1,8-3,2 | 86              | --   | --   | 62<br>287                                | 92<br>450     | 104<br>583     | --                 | --     |                                  |
| Cemento - B              | 0,8                | 3,2     | 75              | 58   | 33   | 54<br>252                                | 70<br>411     | 85<br>570      | --                 | --     |                                  |
| i 5%                     | 0,2                | 2,4     | 82              | 67   | 53   | 112<br>380                               | 123<br>488    | 141<br>621     | 1,45               | 2,30 h | 1 : 4,4                          |
| 18,5%<br>A123            | 3,2                | 10,4    | --              | --   | --   | 86<br>409                                | 92<br>498     | 99<br>624      | 4,15               | 5,45 h |                                  |

hasta el 93%. Con una adición del 1% de clinker obtenemos la resistencia máxima a la compresión a los 28 días con  $809 \text{ Kg/cm}^2$ ; - con 3,5%,  $603 \text{ Kg/cm}^2$ ; con 5%,  $621 \text{ Kg/cm}^2$ ; por el contrario, la resistencia a la flexión aumenta desde 97 hasta  $141 \text{ Kg/cm}^2$ , pasando por 112. Un fenómeno del máximo interés experimental y teórico es que la relación resistencia a la flexión/resistencia a la compresión sólo se puede regular por medio de la cantidad de clinker que se añade en la zona que va desde 1:4,4 hasta 1:8,3.

#### Notas sobre 2

Los primeros tres cementos se obtuvieron moliendo conjuntamente escorias, anhidrita y clinker. Dado que la anhidrita, relativamente blanda, se pulveriza junto a las escorias, duras, - casi hasta el límite de resolubilidad por rayos X (y, por tanto, hasta una finura mucho mayor que las escorias), la velocidad de reacción es tan grande, que se obtienen unos tiempos de fraguado brevísimos, y decrecientes con el grado de molturación de los componentes, hasta el punto de que los cementos en cuestión lleguen a ser técnicamente inservibles.

El tiempo de fraguado puede regularse de un modo adecuado si, contra lo que especifica el procedimiento según la patente alemana 498202, se muele el yeso más groseramente que las escorias.

Aparte de que, según la patente mencionada, se muele el yeso por separado, para impedir que el agua de cristalización que se desprende perjudique la calidad del cemento, en el nuevo procedimiento del autor, comprobado hace años en su forma original en el Laboratorio Oficial de Ensayo de Materiales de Berlin-Dahlem, se muele por separado yeso cocido a altas temperaturas - hasta la finura deseada, por ejemplo, hasta un residuo del 5,7,5

ó 10% sobre el tamiz de 4900 mallas, pudiéndose obtener de este modo cualquier tiempo de fraguado que se desee.

Por lo tanto, la idea básica de este nuevo procedimiento de molienda consiste en que, en el cemento sulfometalúrgico, la composición granulométrica de los componentes de las escorias condiciona las resistencias resultantes, y la granulometría de los otros componentes, en este caso de la anhidrita artificial, que debe molerse a un menor grado de finura que las escorias, regula la velocidad de reacción, o, expresado en términos técnicos, el tiempo de fraguado del cemento.

En la última fila de la Tabla 5 se incluye también un tipo de escorias, que es el único, entre numerosas muestras de escorias de minette, que presenta el contenido máximo de  $Al_2O_3$ , 18,5%, y que, por ello, indica nuevas posibilidades.

Las mencionadas escorias, ricas en cal y con el contenido máximo de alúmina, presentan ya para una molienda poco fina (3,2% de residuo sobre el tamiz de 4900 mallas) una resistencia inicial a la compresión extraordinariamente elevada, 409 Kg/cm<sup>2</sup> a los 28 días, y una resistencia a la flexión de 86 Kg/cm<sup>2</sup>, de modo que es por encima de 18% de  $Al_2O_3$  donde se encuentran las escorias más activas y de mayor valor para el endurecimiento de los cementos sulfometalúrgicos en el sistema vítreo  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ , totalmente inexplorado en este sentido.

En este conocimiento se fundamenta un nuevo procedimiento del autor para obtener escorias especiales en el proceso del alto horno, como las obtenidas, por ejemplo, en los altos hornos de la fábrica de Lübeck para la fabricación de cementos aluminosos, con la única diferencia de que el contenido de alúmina para los cementos sulfometalúrgicos ha de elevarse solamen

te hasta unas unidades por encima del 18%, por adición de bauxita, u otros materiales ricos en alúmina y pobres en silice, y no hasta el 40% de  $Al_2O_3$ , como en el caso de los cementos aluminosos.

Según todas las previsiones, con este procedimiento - existe la posibilidad de producir cementos sulfometalúrgicos de la más alta calidad, con resistencias, incluso iniciales, que eclipsan con mucho a los cementos normalizados alemanes según la DIN 1164.

El autor da también algunas indicaciones prácticas para la fabricación del cemento sulfometalúrgico. Exige ésta un - mezclado de las escorias, por ejemplo, con una mezcladora giratoria, con ayuda de la cual ha de obtenerse una mezcla sin fluctuaciones considerables en el contenido de alúmina y cal. Sólo con este dispositivo pueden compensarse ampliamente las diferencias de composición que presentan las escorias procedentes de - la industria siderúrgica y garantizarse la homogeneidad del cemento sulfometalúrgico fabricado. La cantidad de clinker a añadir puede determinarse de antemano midiendo la concentración de  $CaO$ , ya que en la fabricación del cemento sulfometalúrgico el - control químico es de la mayor importancia.

El sistema de molienda por separado, según el cual la anhidrita cocida a alta temperatura puede llevarse a la finura deseada en un molino separador, evita con gran seguridad cual - quier contratiempo por aparición de aglomerantes rápidos. Esto es de la mayor importancia, pues hasta la fecha se desconocen - sustancias que retrasen el fraguado en la misma escala que en - el cemento portland e igualmente los acelerantes como el cloruro cálcico, la sosa, etc., no tienen gran efecto sobre el cemento sulfometalúrgico.

Finalmente, presenta el autor las siguientes conclusiones, de acuerdo con los trabajos de A. Hummel, Elsner von Gronow y W. Anselm:

1. El cemento sulfometalúrgico es el aglomerante que da lugar a un calor de hidratación mínimo. Este desprendimiento de calor es mucho menor que el de los cementos americanos "low heat" (fríos). Por su elevada finura resulta muy dócil, plástico, untuoso y, en consecuencia de estas propiedades, notablemente impermeable al agua, y por ello, adecuado para construcciones hidráulicas y de hormigón en masa. En éstas resulta absolutamente estable frente al efecto agresivo de las soluciones de yeso y de sulfato sódico y, por esta razón, sobre todo en el continente europeo, sustituye al mismo tiempo tres tipos de cementos según las normas americanas: el cemento "low heat" (frío) tipo IV, y los tipos II y V contra el ataque de los sulfatos.
2. Se fabrica con un consumo mínimo de energía, en carbón.
3. La fabricación del cemento sulfometalúrgico supone una simplificación grande en la producción de aglomerantes hidráulicos. En comparación con la fabricación del cemento portland, se elimina todo el proceso de obtención y preparación de los crudos, así como la cocción a 1500° C, de modo que, mecanizando la instalación, se puede producir cemento sulfometalúrgico con un gasto mínimo en mano de obra.
4. El coste de fabricación del cemento sulfometalúrgico depende de la economía de la molienda de las escorias. Los resultados de las investigaciones de que se dispone en la actualidad demuestran que, moliendo este cemento a la máxima finura, se puede producir también el tipo 3 de las normas americanas, un "Twenty-four hours cement" ("cemento de 24 horas"). L.S.C.