

# Influencia del $\text{CaF}_2$ sobre la capacidad de reacción de crudos de cemento

ANGEL PALOMO, Lcdo. en Ciencias Químicas  
M.<sup>a</sup> TERESA BLANCO, Dr. en Ciencias Químicas  
IETec - Madrid

## R E S U M E N

*En este trabajo se estudia el efecto de una pequeña cantidad de  $\text{CaF}_2$  sobre la capacidad de reacción de crudos de cemento, para lo cual se comparan los comportamientos térmicos en función del tiempo de clinkerización de un crudo comercial con y sin adición de  $\text{CaF}_2$ .*

*Se da una estimación de los tiempos necesarios para completar las reacciones a diferentes temperaturas. El efecto mineralizador del espato-fluor pasa por un máximo a temperaturas de clinkerización del orden de  $1.200^\circ\text{C}$  y tiempos de clinkerización del orden de 10 minutos.*

## S U M M A R Y

*The effect of a small quantity of  $\text{CaF}_2$  on the capacity of reaction of raw mixes has been studied in this paper; and for this purpose the thermal behaviours of a commercial raw mix without the addition of  $\text{CaF}_2$  were compared at different ages of clinkerization.*

*The times required to complete the reactions at different temperatures are estimated. The mineralizer effect of fluorspar has a maximum at temperatures of clinkerization of about  $1.200^\circ\text{C}$  and ages of clinkerization of about 10 minutes.*

## I N T R O D U C C I O N

El proceso de clinkerización es dentro de la fabricación del cemento el que se desarrolla con más elevado consumo energético. Hoy día son muchos los intentos dirigidos a rebajar dicho consumo. Uno de los caminos que más interés han despertado en los últimos tiempos es el uso de sustancias fundentes (hacen descender la temperatura a la que se forma la fase líquida) y mineralizadoras (aceleran la velocidad de formación de los compuestos fundamentales del clínker) y es en esta línea en la que se desarrolla este trabajo.

Los efectos de algunos fundentes y mineralizadores sobre el clínker, durante su formación fueron estudiados entre otros por Ponomarev y colab. (1) y Teoreanu (2, 3). Estos autores llegaron a la conclusión de que existe una relación directa entre el descenso de la viscosidad de la fase líquida y alguna propiedad específica de los iones mineralizadores, como por ejemplo su electronegatividad.

Gran parte de los compuestos utilizados normalmente como fundentes y mineralizadores contienen fluor; y de todos ellos, los fluoruros y los fluorsilicatos son los más usuales.

La fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) es un mineral abundante en España. Posee al mismo tiempo las propiedades de agente fundente y mineralizador.

En este trabajo, se compara el comportamiento térmico, en función del tiempo de clinkerización, de un crudo comercial y de este mismo crudo al que previamente se le ha dosificado una pequeña cantidad de fluorita, aproximadamente el 0,2 % (el criterio seguido para dosificar la fluorita fue:

$$\frac{\% \text{CaCO}_3}{\% \text{CaF}_2} = 400$$

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales utilizados fueron un crudo comercial y un espato-fluor también comercial del 97 % de pureza. Los análisis químicos del crudo y del espato fluor se dan en las tablas I y II respectivamente.

TABLA I

P.F.	R.I.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
33,9	0,2	14,13	4,14	1,76	43,45	1,81	0,50	0,23	0,63

TABLA II

F <sub>2</sub> Ca	P.A.	SiO <sub>2</sub>	Pb
97,96	1,48	0,48	0,07

Partiendo de estos materiales se siguió la siguiente metodología:

### 1.º Pastillado de muestras

Se hicieron 18 pastillas del crudo y otras 18 del crudo dosificado con espato-fluor, en una prensa hidráulica, utilizando un molde cilíndrico de 2,5 cm de diámetro interno y llevando  $\simeq$  4 gr de muestra hasta una presión de 350 kp/cm<sup>2</sup>.

### 2.º Clinkerización de las pastillas

Las 18 pastillas del crudo fueron divididas en 3 grupos de 6 pastillas cada uno y cada uno de estos grupos fue tratado térmicamente a distintas temperaturas (\*) (1.200, 1.340 y 1.450°C respectivamente) en un horno Leco de laboratorio de tal modo que para la temperatura de 1.200 se introdujeron simultáneamente en el interior del horno 6 crisoles de platino, conteniendo una pastilla cada uno. Posteriormente y en intervalos de 5 minutos se fueron sacando los crisoles del horno uno a uno. Se repitió la misma operación a las temperaturas de 1.340 y 1.450°C.

Todo el tratamiento térmico se repitió exactamente igual con cada una de las 18 pastillas del crudo dosificado con fluorita.

De este modo se estudiaron tiempos de clinkerización comprendidos entre 5 y 30 minutos (para las tres temperaturas seleccionadas y para cada uno de los crudos).

### 3.º Templado

Con el fin de congelar el sistema en un momento dado, y poder de este modo deducir su evolución con el tiempo y la temperatura cada crisol conteniendo la muestra era al ser extraído del horno, inmediatamente templado al aire.

(\*) Las temperaturas de trabajo fueron seleccionadas en base a un análisis térmico diferencial realizado sobre ambos crudos.

#### 4.º Análisis por difacción de rayos X

Todos los clinker es obtenidos fueron molidos en un mortero de porcelana y analizados por DRX.

#### 5.º Análisis de cal libre

Con el fin de obtener una medida cuantitativa de la capacidad de reacción de los crudos en función del tiempo a cada clínker se le analizó la cal libre por el método del etilenglicol (4).

## RESULTADOS

### Difracción de rayos X de las muestras templadas

Los resultados de analizar por DRX las muestras templadas indican:

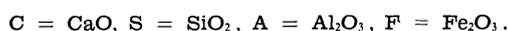
- Todas las muestras preparadas a 1.200°C presentan las líneas de difracción correspondientes al  $C_3S$ ,  $\beta-C_2S$ ,  $C_{12}A_7$ ,  $C_2AS$ ,  $C_4AF$  y  $CaO$  (\*); y tan solo en una muestra de las estudiadas —muestra sin fluorita clinkerizada durante 5 minutos— se han detectado las líneas de difracción correspondientes a la pseudowollastonita (fig. 1). Además de la pseudowollastonita se observa otra diferencia entre muestras con  $CaF_2$  y muestras sin  $CaF_2$ , que estriba en la mayor cantidad de silicatos encontrada en las muestras con  $CaF_2$ . En ambos casos, la evolución con el tiempo es muy similar, advirtiéndose en los difractogramas una paulatina disminución de los picos correspondientes a la cal y un aumento progresivo de los picos correspondientes a los silicatos a medida que al tiempo de clinkerización se hace mayor.
- En los difractogramas de las muestras templadas a 1.340°C se observan grandes diferencias con respecto a los de las muestras templadas a 1.200°C.

Se pueden ver en este caso y para todas las muestras estudiadas, las líneas de difracción correspondientes al  $C_3S$ ,  $\alpha'-C_2S$ ,  $C_3A$  y  $C_4AF$ . Las líneas de difracción correspondientes al  $CaO$  se detectan en la mayoría de las muestras estudiadas pero no en su totalidad (fig. 2).

Al igual que ocurría a 1.200°C, las muestras que contenían fluorita se revelan más evolucionadas hacia el estado final de composición del clínker; es decir se advierte en estas muestras una mayor proporción de silicatos y especialmente del  $C_3S$ . El progresivo incremento del tiempo de clinkerización causa también este mismo efecto.

- Por último, en los difractogramas de todas las muestras clinkerizadas a 1.450°C aparecen las líneas correspondientes al  $C_3S$ ,  $\alpha'-C_2S$ ,  $C_3A$  y  $C_4AF$ . Las líneas de difracción correspondientes al  $CaO$  se observan tan solo en alguna de las muestras (fig. 3). Los efectos de la adición de fluorita y del aumento del tiempo de clinkerización observados en los difractogramas son los mismos que los anteriormente descritos para la temperatura de 1.340°C.

(\*) Se emplea la notación admitida para la Química del Cemento:



## Análisis de la cal libre de las muestras templadas

Las tablas III y IV contienen los resultados obtenidos al analizar la cal libre de las muestras templadas a las diferentes temperaturas y en los distintos tiempos. La tabla III recoge los resultados de las muestras sin fluorita, y la IV de los resultados de las muestras con fluorita.

T A B L A III

	1.200°C	1.340°C	1.450°C
Tiempo de clinkerización (min.)	% Cal libre	% Cal libre	% Cal libre
5	40,9	9,7	5,2
10	23,1	7,6	2,9
15	21,3	5,2	2,1
20	21,1	5,0	1,5
25	20,3	4,8	1,0
30	19,6	3,2	0,9

T A B L A IV

	1.200°C	1.340°C	1.450°C
Tiempo de clinkerización (min.)	% Cal libre	% Cal libre	% Cal libre
5	28,1	8,1	4,4
10	18,2	6,6	2,2
15	18,1	4,5	1,6
20	17,3	4,1	1,1
25	16,0	3,8	0,9
30	15,1	2,7	0,8

Se puede observar en estas tablas, cómo las muestras dopadas con fluorita dan siempre menor cantidad de cal libre que las muestras sin fluorita, en las mismas condiciones de tiempo y temperatura.

## D I S C U S I O N

Los resultados obtenidos al analizar por difracción de rayos X las muestras clinkerizadas nos permiten hacer tres consideraciones fundamentales:

- Hay una gran diferencia de composición entre los clínkeres templados a 1.200°C por una parte y los templados a 1.340 y 1.450°C por otra.
- La adición de fluorita determina una mayor evolución hacia el estado de composición final de todos los clínkeres. Además, dicha adición inhibe la formación de pseudowollastonita a tiempos de clinkerización cortos (5') y bajas temperaturas (1.200°C).
- El progresivo aumento del tiempo de clinkerización actúa también en el sentido de completar las reacciones hacia el estado de composición final del clínker.

Pero los resultados obtenidos por difracción de rayos X, no son suficientes para cuantificar de algún modo la relación existente entre la composición de un clínker y el tiempo y la temperatura necesarios para alcanzar esa composición; y son los resultados de analizar la cal libre a todos estos clínkeres los que se han utilizado para lograr esa cuantificación.

Si se representa gráficamente el % cal libre encontrado (ordenadas) frente al tiempo de clinkerización (abscisas) se obtiene una curva que progresivamente va haciéndose asintota en un valor de la cal libre. Dicha curva nos indica que a medida que aumenta el tiempo de clinkerización llega un momento en el que si no se aumenta la temperatura las reacciones prácticamente no avanzan, cosa previsible.

Ahora bien, si lo que se representa para cada temperatura es el % de cal libre frente al logaritmo del tiempo, lo que se obtiene son unas nubes de puntos ajustables a unas rectas que nos dan una mayor información (figs. 4, 5 y 6). A bajas temperaturas, 1.200°C, el punto correspondiente a los 5' (en ambos casos) se sube tanto de la nube de puntos que las rectas se ajustaron sin tomar ese punto en consideración. Ambas rectas tienen una pendiente pequeña y muy similar. A bajas temperaturas pues, se puede decir que las reacciones se completan casi en su totalidad a los 10 minutos de su comienzo. Antes de estos 10 primeros minutos, sin embargo, las reacciones siguen una pauta en lo que a su velocidad se refiere, totalmente diferente que lo que lo hacen posteriormente.

A temperaturas altas sin embargo las reacciones se desarrollan de otra manera. Por DRX se observaba una gran diferencia de composición entre las muestras tratadas a 1.200°C por una parte y 1.340 y 1.450°C por otra. Las figs. 5 y 6 también muestran una diferencia notable frente a la fig. 4; primero porque las nubes de puntos se ajustan a rectas prácticamente iguales tanto si se toman los 6 puntos como si se toman 5 (excluyendo el correspondiente a los 5'), segundo porque las pendientes ahora son mayores, y mayores cuando aumenta la temperatura y tercero porque las rectas correspondientes a las muestras con fluorita y a las muestras sin fluorita se hacen más convergentes (las pendientes se diferencian más) a medida que aumenta la temperatura.

Es decir, puesto que las pendientes de las rectas se hacen mayores para las temperaturas más elevadas, el efecto del incremento del tiempo de permanencia de las muestras en el horno, que ya se explicó que era el de completar las reacciones hacia el estado de composición final del clínker, es más acusado en las altas temperaturas (1.450, 1.340°C) que en las bajas (1.200°C).

En las temperaturas superiores no se puede decir que las reacciones se hayan llevado a cabo casi en su totalidad a los 10' del tratamiento térmico, sino que habrá que esperar entre 15 y 20'. Y es que eliminar la cal libre (hacerla reaccionar) a partir de unos valores pequeños, dados (4-5 %), se hace difícil.

Por otra parte, las reacciones se puede decir que siguen una pauta dada desde al menos los 5 primeros minutos de reacción, a diferencia de lo que ocurría a 1.200°C, ya que ahora todos los puntos de que se dispone se alinean prácticamente por igual.

También es de señalar esa convergencia entre las rectas correspondientes a muestras con fluorita y sin fluorita que se va pronunciando con el tiempo y la temperatura y que indica el paulatino menor efecto de la fluorita en lo que a su capacidad de acelerar las reacciones respecta, a grandes temperaturas y largos tiempos de clinkerización. Y es que puede haber una pérdida de fluoruro por volatilización (5, 6).

## CONCLUSIONES

Del análisis de este trabajo se desprende:

- 1.º La adición de una pequeña cantidad de fluorita es suficiente para impedir la formación de pseudowollastonita a bajas temperaturas (1.200°C y tiempos de clinkerización cortos (5')) favoreciendo por el contrario la formación de los silicatos bicálcico y tricálcico.
- 2.º El tiempo de clinkerización suficiente para completar las reacciones se puede establecer en 10' para bajas temperaturas ( $\approx$  1.200°C) y entre 15 y 20' para altas temperaturas posteriores a la formación de antecticos.

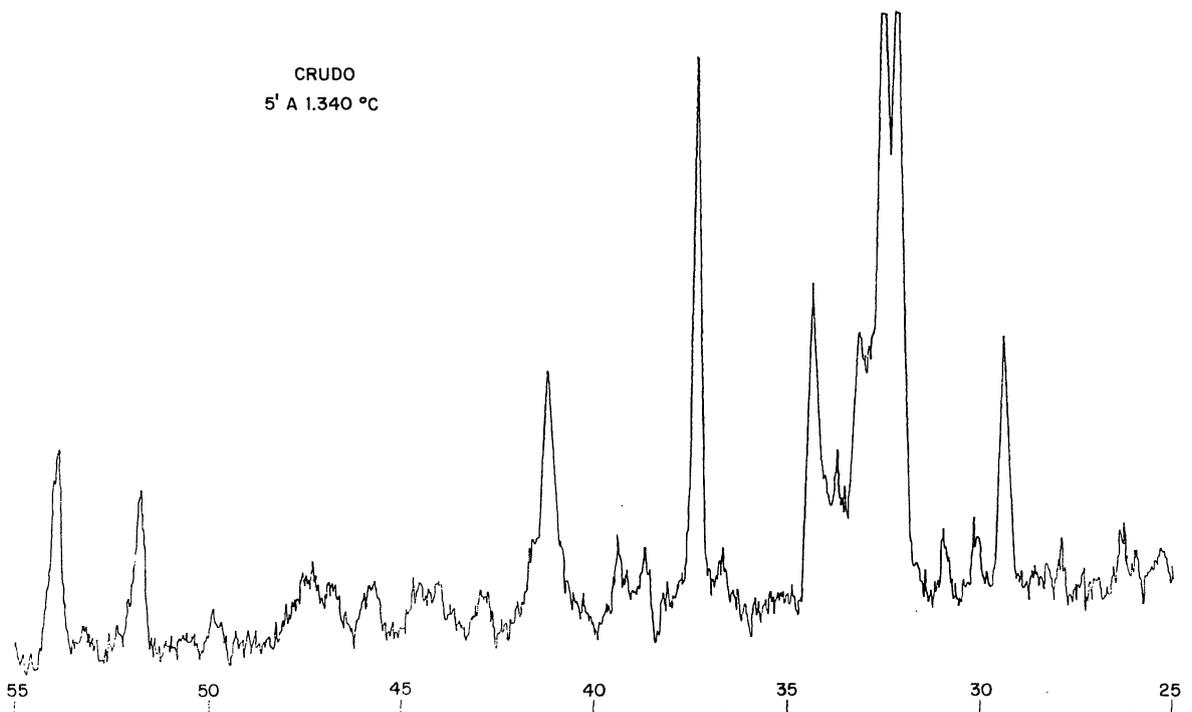
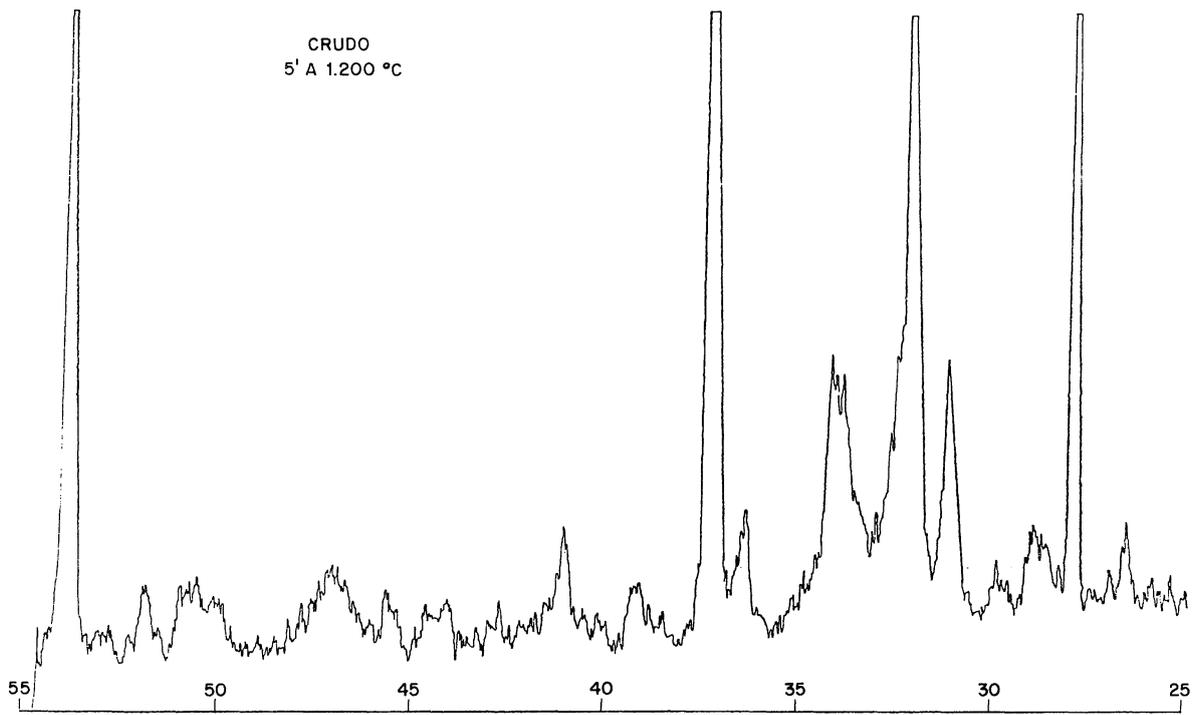
- 3.º El efecto mineralizador de la fluorita pasa por un máximo a temperaturas y tiempos de clinkerización medios. Se deduce pues la necesidad de optimar dichas temperaturas y tiempos de clinkerización que redundarían en ahorros económicos a saber: hornos de longitud inferior, menor consumo energético.

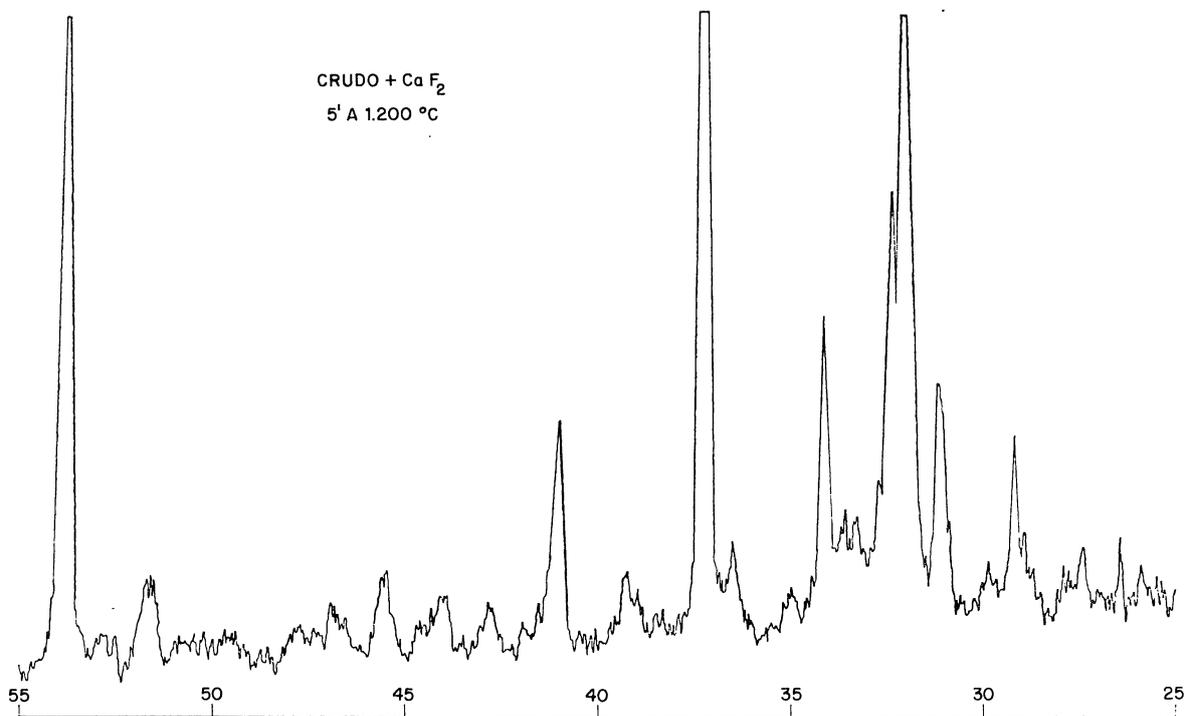
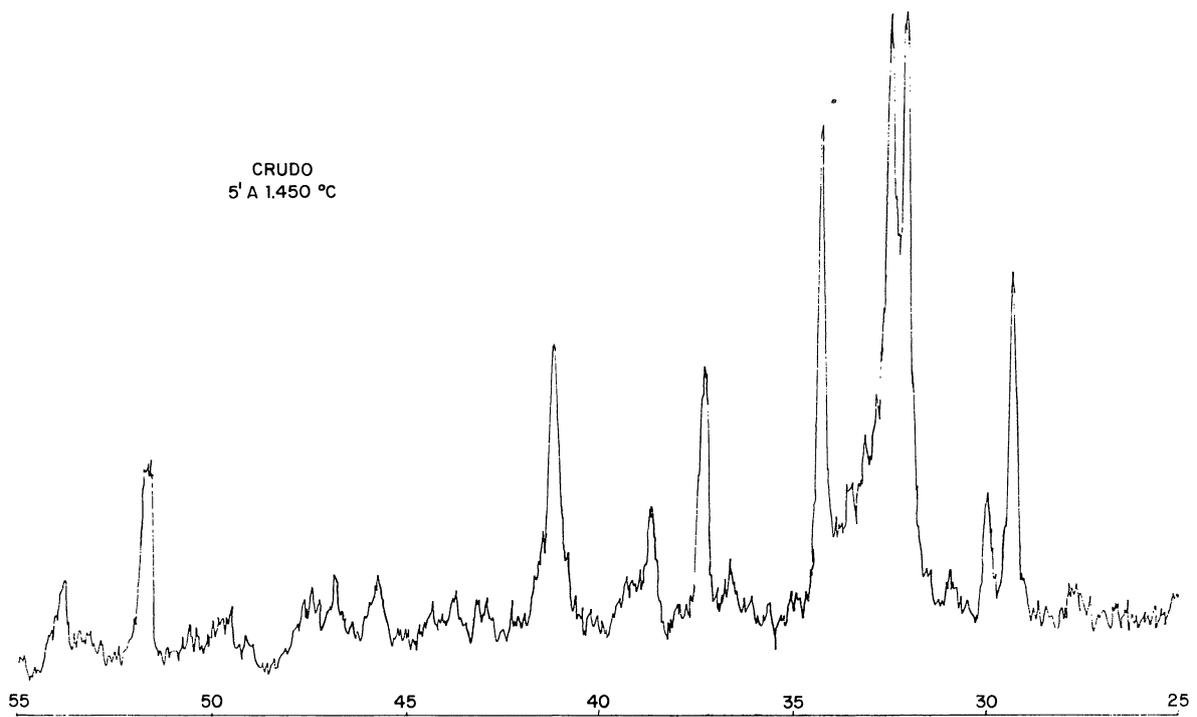
## BIBLIOGRAFIA

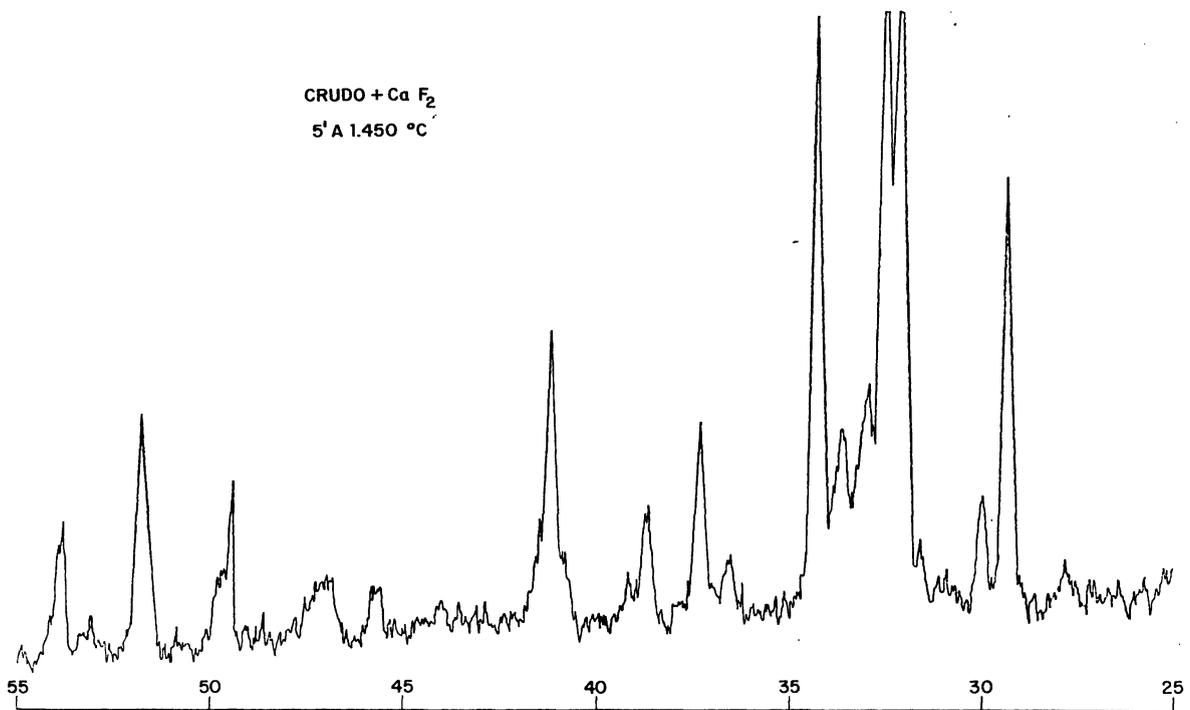
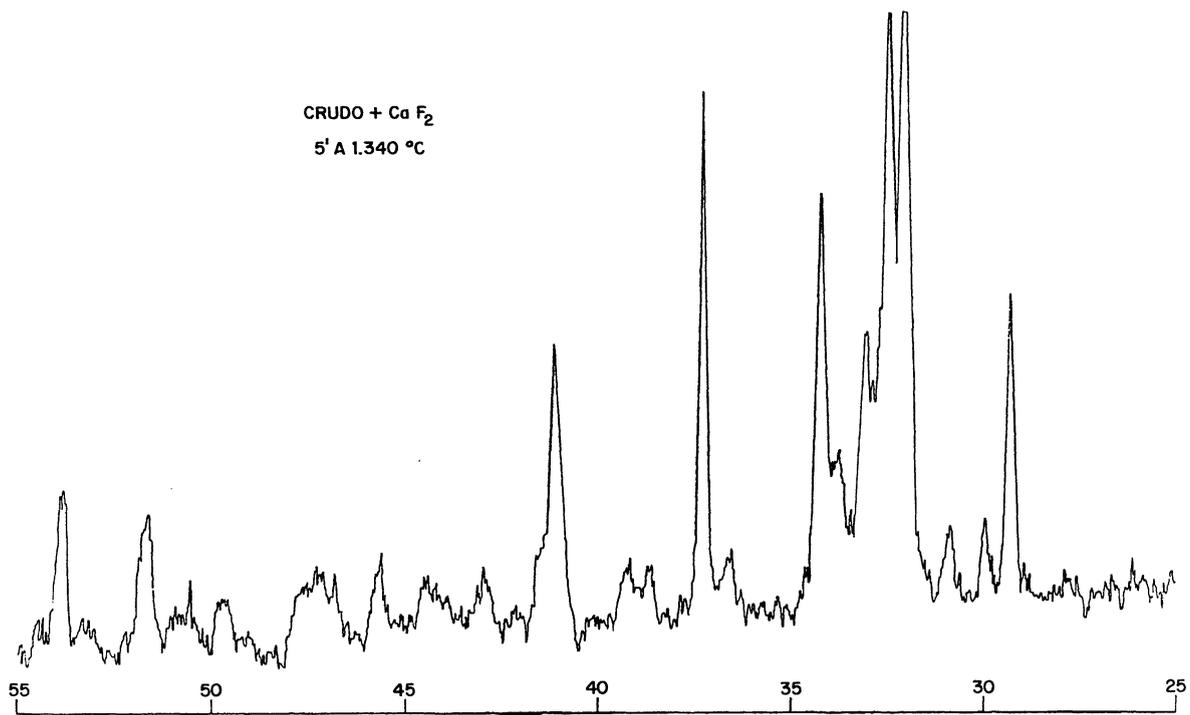
- (1) PONOMAREV, I. F., GRACH'YAN, A. N. y ZUBERHIN, A. P.: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 166 (2) 410-412 (1966).
- (2) TEOREANU, I.: Rev. Mater. Constr. Trav. Publics (666) 73-77 (1971).
- (3) TEOREANU, I.: VI Congreso Internacional de la Química del Cemento Moscú (1974).
- (4) Pliego de Recepción de Conglomerantes hidráulicos: R.C. 75.
- (5) KLEMM, W. A., JAWED, I. y HOLUB, K. J.: Cem. Concr. Res. (9) 489-496 (1979).
- (6) SKALNY, J., HOLOB, K. J. y KLEMM, W. A.: Cemento 75 (3), 351-356 (1978).

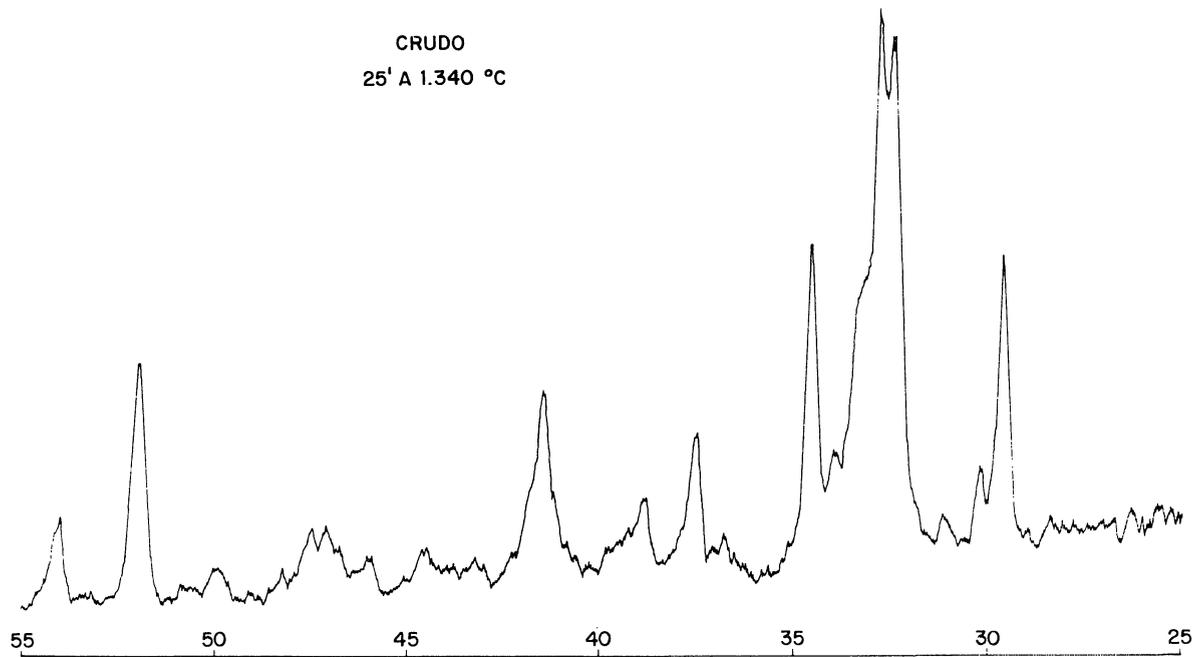
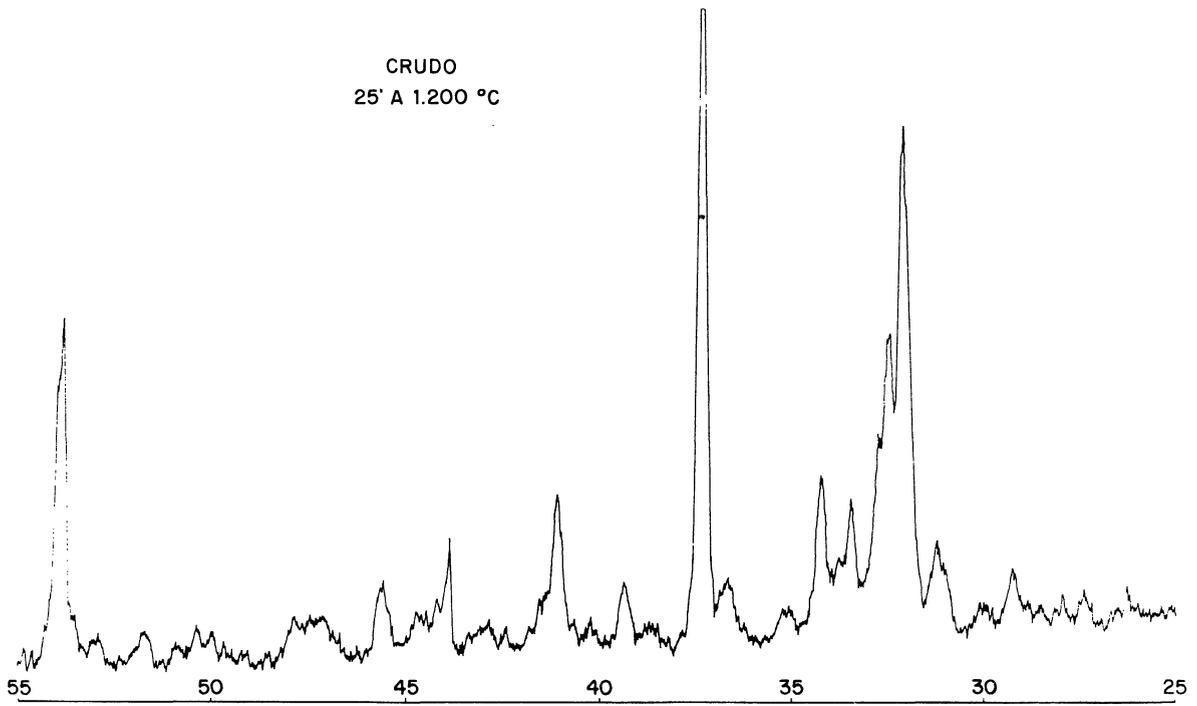
## AGRADECIMIENTO

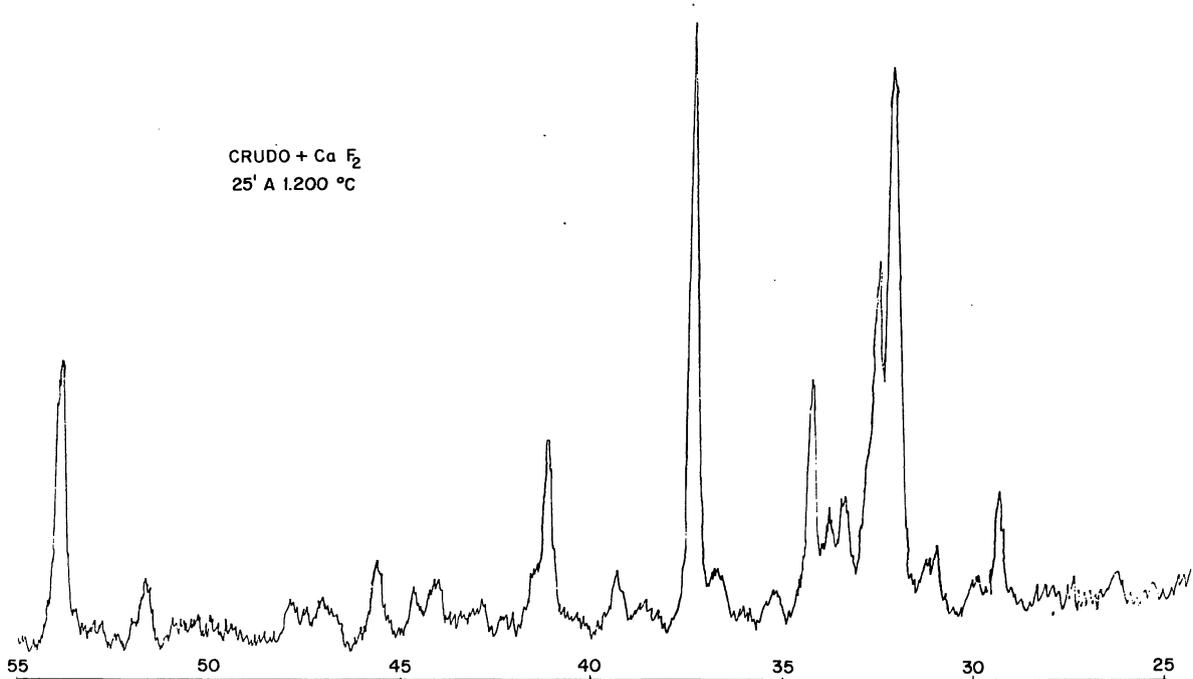
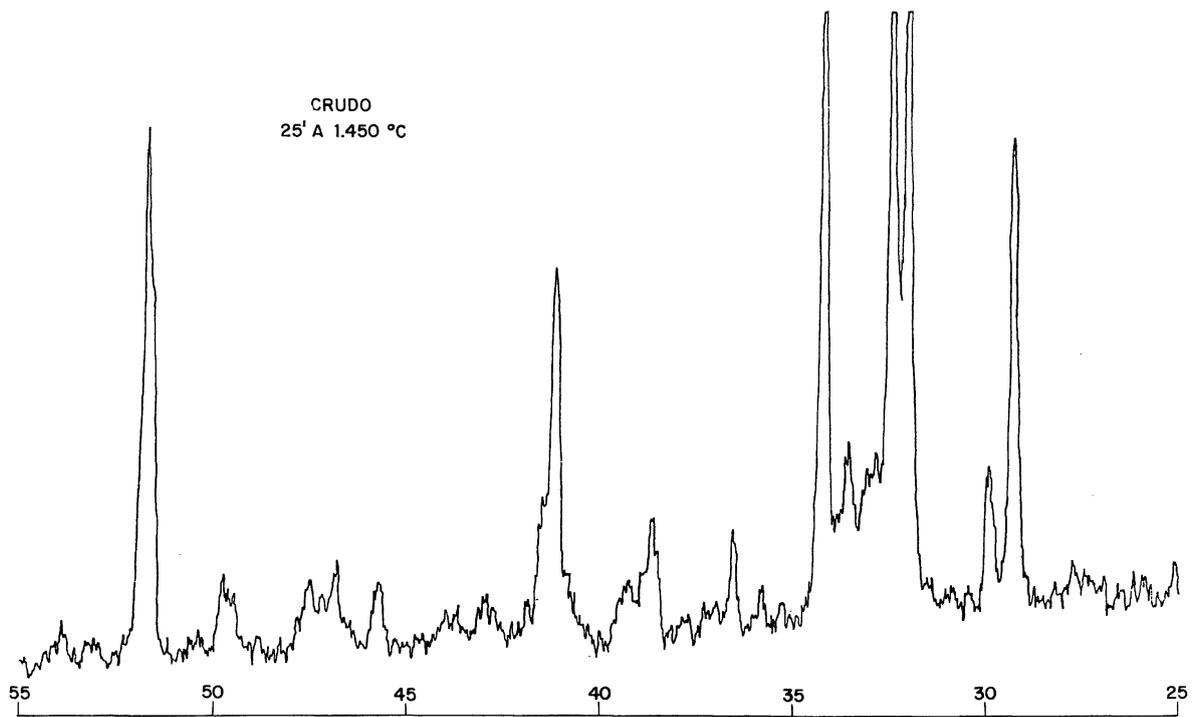
*Los autores quieren expresar su agradecimiento al Grupo de Productores Nacionales de Minerales y Concentrados de Fluorita por la ayuda económica prestada a uno de ellos (Angel Palomo) sin la cual no hubiera sido posible la realización de este trabajo.*



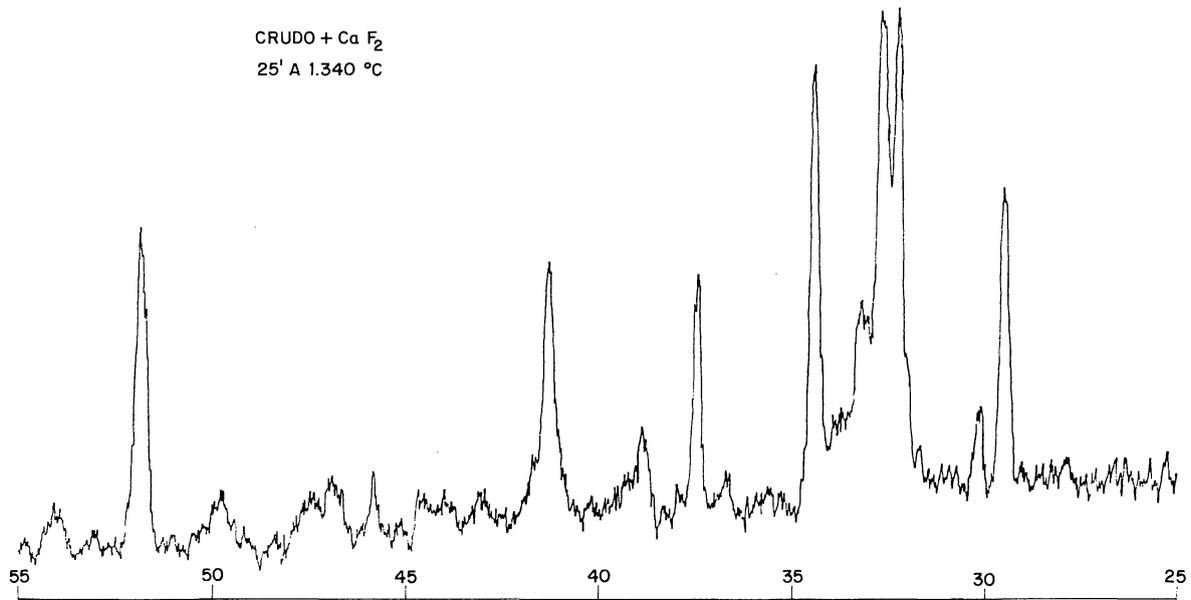








CRUDO + Ca F<sub>2</sub>  
25' A 1.340 °C



CRUDO + Ca F<sub>2</sub>  
25' A 1.450 °C

