

225

Universidad Iberoamericana

INCORPORADA A LA U. N. A. M.

ESUELA DE CIENCIAS QUIMICAS

**VOLATILIZACION DE ALCALIS Y SU EFECTO
EN EL
CLINKER PARA CEMENTO PORTLAND.**

TESIS PARA OPTAR
POR EL TITULO DE
QUIMICO

JOSE MANUEL RAMOS VILLALOBOS

1962



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Universidad Iberoamericana

INCORPORADA A LA U. N. A. M.

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS

**VOLATILIZACION DE ALCALIS Y SU EFECTO
EN EL
CLINKER PARA CEMENTO PORTLAND.**

**TESIS PARA OPTAR
POR EL TITULO DE
QUIMICO**

JOSE MANUEL RAMOS VILLALOBOS

1962

A MIS PADRES:

SRA. ESPERANZA VILLALOBOS DE RAMOS

Y

SR. JOSE RAMOS CERVANTES

Como prueba de amor y en reconocimiento
a sus esfuerzos y desvelos que hicieron
posible que llegara yo al término de mis
estudios.

A MI ESPOSA E HIJOS

A MIS HERMANOS CON TODO CARINO.

A MIS MAESTROS:

Con mi sincero agradecimiento por
las enseñanzas que de ellos obtuve.

Agradezco sinceramente la colaboración del SR. ING.
EMILIO VILLASEÑOR TAYLOR, quien tan desinteresada-
mente me orientó en el desarrollo de este trabajo.

A MIS TIOS AMIGOS Y COMPAÑEROS.

C A P I T U L O S .

- 1.- INTRODUCCION.
- 2.- GENERALIDADES.
- 3.- DATOS ANALITICOS NECESARIOS.
- 4.- INTERPRETACION DE RESULTADOS.
- 5.- CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

S U M A R I O.

.....

El presente trabajo se desarrolló con el fin de obtener un conocimiento más claro de la influencia que ejercen los álcalis en la composición del clinker para Cemento Portland, al calcinar "El Crudo" en un horno rotatorio de la fábrica de Cementos Mixcoac.

En tal virtud se determinó el contenido de álcalis en la materia prima; Barro y Caliza, así como en los productos de la mezcla, antes y después de su calcinación. Esto se llevó a cabo empleando el Potómetro de Plaza de Perkin Elmer.

También se calculó en el clinker obtenido, el componente potencial: Silicato Tricálcico ($3CaO \cdot SiO_2$) y a partir de éste, los porcentajes en que se mezclan el barro y la caliza para obtener "El Crudo".

Al determinar el grado de volatilización de los álcalis en el horno #3, se observó que el Na_2O no se altera por la aplicación del calor, mientras que el K_2O sí se volatiliza.

El porcentaje de volatilización calculado a partir de los datos obtenidos prácticamente llegó a ser de 67.5%.

En los datos tabulados en el capítulo "Interpretación de Resultados" se presenta la volatilización de los álcalis.

Con los datos del contenido de álcalis y por otra parte, el contenido de SO_3 (Sulfato) en el clinker se hicieron dos gráficos, habiéndose llegado a la conclusión de que al aumentar el contenido de K_2O se incrementa la formación de K_2SO_4 .

N O M E N C L A T U R A .

- - - - -

Antes de iniciar el estudio de la volatilización de los álcalis en la formación del clinker para Cemento Portland, es necesario hacer una aclaración para el mejor conocimiento del problema que nos ocupa.

Esta aclaración se refiere a la nomenclatura usada en la tecnología del Cemento, debido a que los compuestos que se forman en el proceso de la calcinación de la mezcla denominada "El Crudo" son varios, y sus fórmulas químicas son bastante grandes y ocuparían mucho espacio, es por lo tanto necesario una nomenclatura especial, la cual podemos abreviar en la siguiente forma:

| | | |
|---|---|--------------------------------|
| C | - | CaO |
| A | - | Al ₂ O ₃ |
| F | - | Fe ₂ O ₃ |
| K | - | K ₂ O |
| N | - | Na ₂ O |
| S | - | SiO ₂ |

Esta forma de simbolizar los óxidos componentes fundamentales en el clinker para Cemento Portland, así como para el óxido de titanio, tienen cierta semejanza con la nomenclatura de los elementos de la tabla periódica pero por ningún motivo deben confundirse.

Además de estos óxidos fundamentales podemos mencionar los componentes potenciales del clinker y del Cemento que más adelante se tratan con importancia, ellos son:

- C_3S - $3CaO \cdot SiO_2$ (Silicato Tricálcico).
 C_2S - $2CaO \cdot SiO_2$ (Silicato Bicálcico).
 C_3A - $3CaO \cdot Al_2O_3$ (Aluminato Tricálcico).
 C_4AF - $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (Ferro-aluminato tetra
cálcico).

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

Varias son las razones que motivaron la selección del tema que se desarrolla en el presente trabajo, pero especialmente el hecho de que indudablemente la Industria del Cemento es una de las fuentes de riqueza más importantes con que cuenta México. Día a día va ensanchándose su campo de acción y amplificar sus horizontes.

En esta industria, el proceso de calcinación y volatilización de los ácidos, constituye un factor clave en la obtención de un producto de cualidades óptimas.

El contenido alto o bajo de ácidos en el Cemento no es un problema nuevo para los químicos dedicados al control y manufactura del producto.

Con el fin de tener un conocimiento más amplio de la constitución y composición química del cemento, los investigadores y químicos han estado interesados en esfuerzos a la difícil tarea de explicar mejor los cambios que se suceden. Aún así, hasta la fecha no puede decirse que se haya encontrado una respuesta que resuelva el problema.

Otra de las razones que motivaron la selección de este trabajo es el hecho de aprovecharse de los recursos naturales de México.

Con tal motivo se utilizarán en las materias primas: Hierro y Caliza, a partir de sus ácidos químicos, por medio de la fosforación correcta obtendremos un producto de propiedades físicas y químicas satisfactorias.

G E N E R A L I D A D E S.
- - - - -

Para iniciar el presente estudio diremos que el Cemento Portland puede ser descrito brevemente como un material que -- proviene de la pulverización del producto obtenido por fusión incipiente de materiales arcillosos y piedra caliza, que contienen los óxidos de Si, Ca, Al, Fe y Mg, en cantidades predeterminadas, al que se agrega posteriormente yeso, así como otros materiales que no excedan del 1% del peso total de la masa y que no sean nocivos al comportamiento ulterior del cemento y que tiene como fin retardar el fraguado.

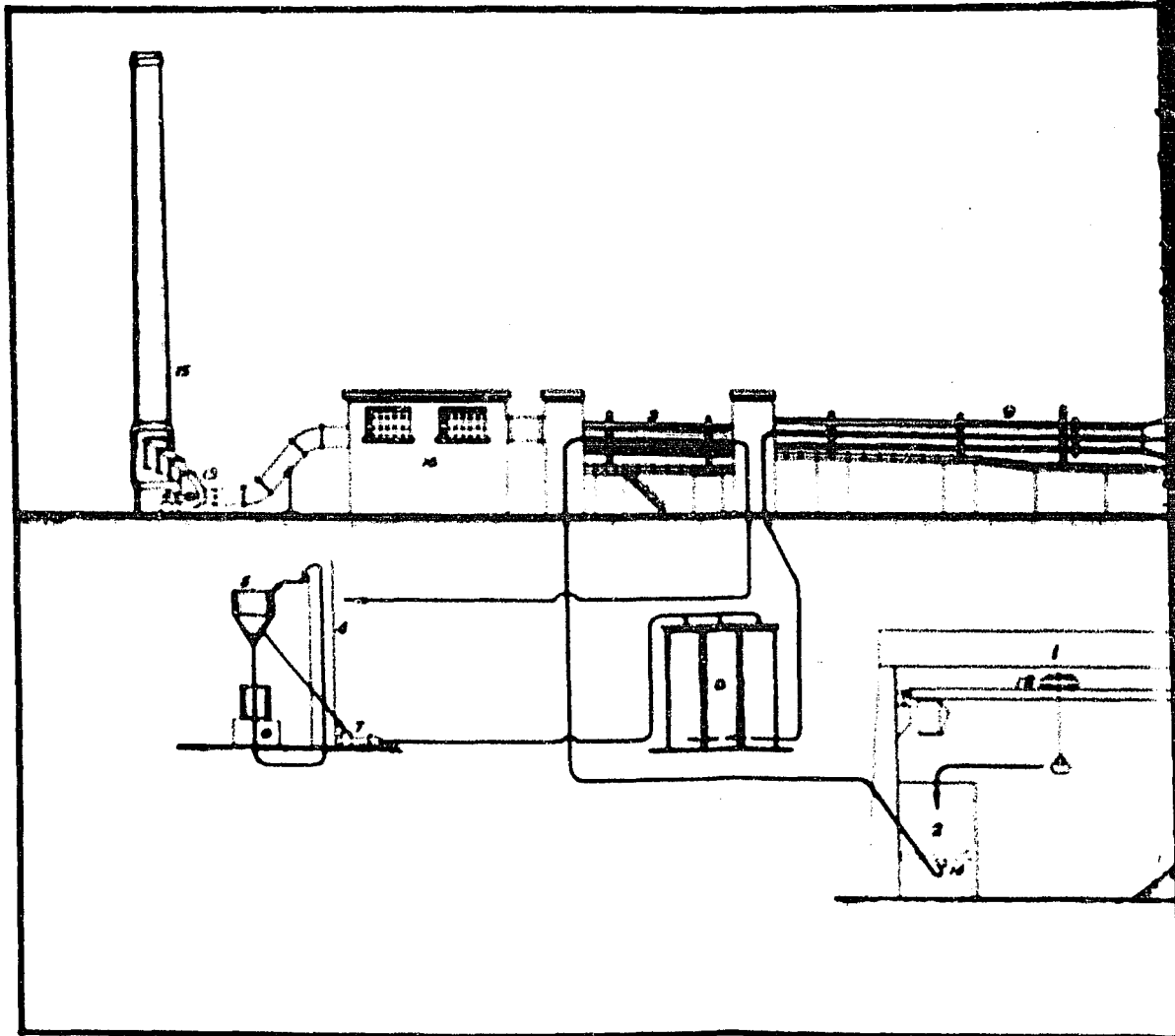
De esta definición se desprende que para la manufactura del cemento, son necesarios, fundamentalmente, tres materiales: piedra caliza, arcilla y yeso.

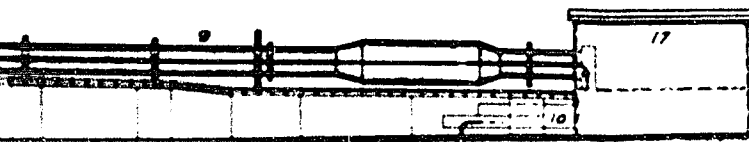
Es el nuestro, uno de los países cuya configuración geológica posee numerosas montañas, donde se encuentran inmensos yacimientos de caliza y arcilla, la mayor parte de los -- cuales pueden utilizarse en la fabricación del cemento. Para su mejor aprovechamiento, las compañías manufactureras de cemento, han adoptado diferentes procesos de elaboración, siendo los principales el proceso seco y el proceso húmedo.

En seguida se describe, en forma general, el proceso -- seco, que utiliza Cementos Mixcoac, S. A.

PROCESO SECO. (DIAGRAMA ANEXO).
- - - - -

Es el más antiguo de los que se emplean normalmente en la fabricación del Cemento Portland y del que mayor número de fábricas existe en nuestro país. En este caso, el material arcilloso y la piedra caliza se trituran, secan y mezclan en





1. Patis almacenamiento, piedra caliza, barro, arena, etc
2. Molino
3. Secador
4. Elevador
5. Separador de aire para crudo
6. Molino para crudo
7. Bomba transportadora
8. Silos almacenamiento de crudo
9. Horno rotatorio
10. Elevador
11. Pila de clinker
12. Grúa para el
13. Ventilador
14. Alimentador
15. Chimeneas
16. Pista rotatoria de pellos
17. Casa hormig

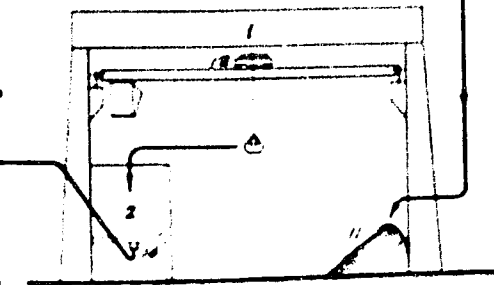


DIAGRAMA DEL PROCESO
DE SECADO, MOLIENDA Y
CALCINACION MATERIA
CRUDA PARA CEMENTO

2.
forma adecuada, en proporciones previamente determinadas, constituyendo lo que normalmente se designa como "El Crudo". Este se tritura después a un grado de finura determinada, de tal manera que su composición queda dentro de ciertos límites propicios a la obtención de un producto de calidad óptima.

Ahora bien, de este "Crudo" se toman muestras periódicas para su análisis químico, a fin de determinar si está o no bien proporcionado y en este último caso modificar su dosificación.

Esta mezcla de materiales (barro y caliza ó "Crudo") se somete a la acción del calor en un horno rotatorio, donde se eleva la temperatura hasta alcanzar la de clinkerización. La piedra caliza desprende el CO_2 convirtiéndose en CaO . La arcilla o barro cede, a 500 grados C. su contenido de agua, entrando en reacción a los 650 grados C. como una mezcla de Al_2O_3 y SiO_2 .

El CaO se une con el Al_2O_3 formando $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ y con el SiO_2 origina $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Después de formarse estos compuestos tiene lugar la formación de un sinterizado.

El uso de hornos verticales, o de cuba, primitivamente empleados en Inglaterra, se continuó en las primeras instalaciones en los Estados Unidos y aún se usan en diversas partes de Europa. Martin (1) describe varios tipos de hornos, pero en su mayoría han sido totalmente reemplazados por el horno rotatorio.

En la práctica corriente en América, la mezcla cruda, ya en forma de polvo seco o de barro espeso, se echa uniformemente por el extremo más alto del horno rotatorio. Sus dimen-

3.
siones varían de 30.5 a 152.4 metros de longitud y de 2.44 a 4.57 metros de diámetro.

Se le hace girar lentamente (una revolución por cada 1 ó 2 minutos) y, como está montado con una ligera inclinación, la carga avanza despacio hacia la parte inferior, que es la más caliente del cilindro.

Al avanzar la mezcla cruda desde la parte más elevada del horno, primero se evapora el agua. Un poco más adelante se quema la materia orgánica y los carbonatos pierden su anhídrido carbónico. Una porción de los sulfatos se descompone también liberando SO_3 , y los cloruros y sales alcalinas se volatilizan parcialmente. Debido a esta volatilización en el proceso de calcinación se pierde aproximadamente una tercera parte del peso original de la mezcla cruda.

En las zonas de mayor temperatura en el horno, de un 20 a un 30 por ciento de la masa, aproximadamente, se convierte en líquido. Las reacciones de la formación del clinker tienen lugar principalmente en este líquido: al desaparecer del sistema los componentes de la mezcla original, cristalizan otros nuevos.

El valor del producto, como cemento, depende de las reacciones de los diversos componentes de la mezcla cruda para producir otros nuevos.

Si la temperatura de calcinación ha sido demasiado baja, el clinker una vez frío, será amarillento y se apartará tierra. No ha clinkerizado bien y las reacciones no han llegado a completarse. A este clinker se le conoce como "Clinker Crudo". Si la temperatura es más elevada de lo ne-

cesario, el clinker estará más fundido y quizás resulte más duro de triturarse. Bajo ciertas condiciones contendrá CaO libre.

Según Le Chatelier (2), esta parte del proceso se describe de la siguiente manera: La primera reacción es la descomposición y deshidratación de las arcillas a unos 600 grados C. De 800 a 900 C. la caliza se descompone en CaO y CO₂. En este momento la arcilla empieza a reaccionar con la cal y se completa la acción al elevarse la temperatura y transcurrir el tiempo.

En los puntos de contacto de los granos de cal y las partículas de arcilla, se forman productos fusibles que se difunden en direcciones opuestas, haciéndose más básicos por un lado y más ácidos por otro. Si rompemos un nódulo de arcilla, tendremos en el centro los elementos de la miesa, sílice y alúmina no fusibles. Después viene un fundido vítreo ligeramente ácido, luego una mezcla fundida de silicatos dobles, análogos a las escorias, con los silicatos monocálcico y bicálcico, todo ello fusible a la temperatura de calcinación del cemento; finalmente las sales más básicas, el constituyente activo del cemento, el silicato tricálcico no fusible (3CaO.SiO₂) aluminato cálcico (Al₂O₃. CaO) fusibles y en último término cal viva. La proporción de estos elementos varía de una manera continua con el grado de avance de la calcinación, tendiendo hacia un límite que depende solamente de las proporciones relativas de los elementos presentes.

Con un gran exceso de cal, los productos finales serán cal viva, silicato tricálcico y aluminato tricalcico (3CaO. Al₂O₃). Disminuyendo la cantidad de cal, tendremos estas dos sales y más de cal viva. También desaparecerá el aluminato

cálcico y será sustituido por un silicato múltiple de composición análoga a la de las escorias básicas de altos hornos.

A estos, seguirá por turno, la descomposición del silicato tricálcico, que será sustituido por silicato bicálcico ($2CaO.SiO_2$) con pulverización espontánea y después por monosilicato.

Seguindo a Le Chatelier se ha logrado un número importante de contribuciones al estudio de las reacciones que tienen lugar en el horno. En 1900 W. B. Newberry (3) tomó y analizó muestras de materiales de diversos puntos del horno - rotatorio, después de una parada, encontrando que la pérdida por ignición contrariamente a la opinión general, al se lleva a cabo en un horno de 17.3 metros, es en la siguiente forma:

- A 3.66 metros de la salida: 4.3%
- A 2.44 metros de la salida: 1.1%
- A 1.22 metros de la salida: 0.9%

Las presiones de vapor del carbonato cálcico, a diversas temperaturas, fueron dadas por Johnston (4), como sigue:

T A B L A NO. 1
PRESION DE VAPORES DEL $CaCO_3$

| TEMP. (C.) | PRESION (MM.) |
|------------|-----------------------------|
| 500 | 0.11 |
| 700 | 25.3 |
| 750 | 69.0 |
| 800 | 162 |
| 850 | 373 |
| 898 | 760.0 (Presión atmosférica) |
| 900 | 773.0 |
| 950 | 1,490.0 |

De estos datos se puede apreciar que a temperaturas tan

bajas como 500 grados C. se descompondrá el carbonato si se mantiene la presión a menos de 0.11 atm., el mismo resultado se obtiene si se hace pasar sobre la muestra, una corriente de nitrógeno libre de CO_2 , esto con el fin de evitar la carbonatación -- del producto. Pero a una temperatura de 850 grados, la presión del vapor del carbonato de calcio es igual a la atmosférica y la descomposición se efectúa rápidamente. (Rankin (3) observó - que la CaO resultante seguía teniendo la misma forma y apariencia general que la de los granos de caliza de que procedía; en tanto la temperatura no se aumentara a más de 750 grados; pero que a mayores temperaturas, cambiaba su estructura y los granos de CaO se separaban, convirtiéndose en una serie de partículas esféricas más pequeñas. Sosteniendo a esa altura la temperatura de la mezcla ó aumentándola, el tamaño de los granos se hace mayor al disminuir su número. Este cambio de forma ha servido - para explicar la observación de muchos investigadores en el sentido de que el grado de las reacciones que tienen lugar en el - horno de cemento, es máximo cuando la caliza se trata en forma tal que no se puede formar esta estructura desintegrada (sobrecalcinación). En vista de estas reacciones, el mismo autor determinó la pérdida por ignición en muestras tomadas cada tres - metros en un horno de 38.1 atm. que había sido parado. Ahora bien, al recorrer la carga en los primeros 29 metros desaparecía las 2/3 partes del CO_2 mientras que el resto era expulsado en los siguientes tres metros. A 29.6 metros, se iniciaba la formación redondeada de los granos, en tanto que a los 29 atm. casi se completaban las reacciones que dan origen al clinker. Un salto repentino en la zona de clinkerización, de los 950 grados (a 27.5 atm.) hasta una temperatura de 1400 grados C.

(a 30 mts.) permitía la reacción que daría forma al compuesto con la cal que está todavía en estructura de carbonato, - lo cual asegura mayor eficacia en el proceso.

Se ha observado que la reacción entre la cal y la sílice para formar los derivados dicálcico (2CaO.SiO_2) y tricálcico (3CaO.SiO_2), depende de la forma en que esta última se encuentre. La velocidad de reacción puede acelerarse más o menos, según el material y la temperatura a que se trabaje. - Así tenemos, que si se usa cuarzo pulverizado, la reacción será lenta; si se usa un precipitado de sílice calcinado a 400 grados, la reacción es más rápida y si se usa un precipitado calcinado a 700 grados C. se obtendrá el máximo de velocidad.

De lo anterior deduciremos que, probablemente, cuanto más porosa sea la estructura a la que se han mantenido los componentes de la mezcla, hasta alcanzar la en que se llevan a cabo las reacciones químicas, tanto más rápidas serán estas.

Se ha visto que la formación del C_3S , (silicato tricálcico 3CaO.SiO_2) a partir del CaCO_3 y SiO_2 (sílice precipitada, calcinada a 700 grados) tiene lugar incluso muy lentamente; lo cual se ve claramente según la siguiente tabla #2.

T A B L A N O. 2
FORMACION DE SILICATO TRICALCICO

| <u>TEMP.(C.)</u> | <u>TIEMPO (HRS.)</u> | <u>C_3S formado %</u> |
|------------------|----------------------|--|
| 1400 | 0.5 | 10 |
| 1500 | 1.0 | 50 |
| 1540 | 0.5 | 70 |

Pero cuando la mezcla se compone de una roca arcillosa (roca de cemento) y caliza, las reacciones son mucho más rápidas:

T A B L A N O. #3

USO DE ROCA ARCILLOSA Y CALIZA.

| <u>TEMP.(C).</u> | <u>TIEMPO (HRS.)</u> | <u>COMBINACION (%)</u> | <u>NOTAS.</u> |
|------------------|----------------------|------------------------|------------------|
| 1000 | 1 | 0 | Ninguna Fusión. |
| 1100 | 1 | 10 | |
| 1200 | 1 | 25 | Ninguna Fusión. |
| 1250 | 1 | 50 | Ninguna Fusión. |
| 1300 | 1 | 75 | Fusión iniciada. |
| 1325 | 1 | 90 | |
| 1375 | 1 | 98 | Fundido. |
| 1400 | 0.5 | 99 | Fundido. |
| 1425 | 0.25 | 99 | Fundido. |

La mezcla anterior empieza a fundir a 1300 grados y conforme se hace subir la temperatura, el grado de combinación química aumenta extraordinariamente, de modo que a 1375 grados las reacciones se completan aproximadamente en una hora.

Muchos otros autores han llegado a resultados semejantes.

Por ejemplo, Monath (6) señaló la formación de los silicatos, aluminatos y derivados de hierro y calcio, como iniciada a temperaturas tan bajas hasta de 250 grados C, mucho antes que el CaCO_3 se haya descompuesto. Lacey y Woods (7) descubrieron un método conveniente para tomar muestras de material en diversos puntos del horno e hicieron determinaciones de la CaO libre y pérdida por fusión. Siguiendo el punto en el horno, cuyas dimensiones eran de 2.75 etc. por el etc. etc. hicieron los resultados de tal manera que pudo apreciarse que

en los 13.7 metros superiores del horno, se lleva cabo una muy reducida calcinación. Al pasar por los 7.6 mts. siguientes, se acelera y después de esta etapa, la recombinación de la cal llega a ser muy rápida, bajando el porcentaje de cal libre; aun cuando la calcinación se prolongue, hecho que queda demostrado por la curva de pérdida por ignición.

Los autores concluyen que en condiciones apropiadas, la reacción de calcinación puede muy bien acercarse al límite de equilibrio, puesto que la pérdida por ignición persiste en gran cantidad hasta dentro de los últimos 1.5 metros del frente del horno.

Desde 1895 a 1900, varios investigadores hicieron experimentos por los que llegaron a la conclusión de que en el clínker de Cemento Portland, hay presente cal libre en cantidades bastante considerables. Aunque en realidad no se tiene ninguna evidencia que pruebe la existencia de cal libre en el cemento anhidro. Por el contrario, según el examen microscópico ó observando el resultado de la adición de pequeñas cantidades de cal muy calcinada, o bien considerando su efecto - cuando la cal está presente, debido a falta de calcinación, - podremos llegar a la conclusión de que es imposible que pueda haber cal libre en un cemento de buena calidad. Aunque en los cilindros concretales, la presencia de cal libre es inevitable; teóricamente, no debe existir al alcanzar el equilibrio.

Y LIMITACION DE CAL LIBRE

Los óxidos Na_2O y K_2O , entre los elementos más comunes en la naturaleza, los que se encuentran distribuidos en mayor proporción, y se presentan en pequeñas cantidades en las materias primas que se emplean para la manufactura de clínker para cemento Portland.

Durante el proceso de calcinación; parte del K_2O se volatiliza en las zonas de mayor temperatura del horno y se acumula en el polvo (7) que sale por la chimenea, de tal manera que éste tiene un alto contenido de álcalis, mayor al que tiene el crudo alimentado.

La posibilidad de recuperar el K_2O del polvo no se aprovechó en tanto fué posible obtenerlo de Alemania, hasta que al venir la primera guerra mundial, el año de 1914, se hizo imposible su importación. Varias compañías productoras de cemento recolectaban entonces el polvo, recobran el K_2O por medio de agitación del polvo en tanques de agua calentada al vapor hasta el punto de ebullición. Se separaba la parte sólida por medio de filtro de prensa y se evaporaba la solución hasta que la sal, principalmente K_2SO_4 cristalizaba.

La arcilla comunmente usada en la manufactura de Cemento Portland, generalmente contiene pequeñas cantidades de azufre, tanto en forma de piritas como de sulfatos, ó más rarasmente en compuestos orgánicos. Otra fuente de azufre lo es el combustible usado en los hornos; en la atmósfera oxidante utilizada en los hornos rotatorios, los compuestos de azufre son oxidados finalmente hasta SO_3 (trióxido de azufre). Este SO_3 al entrar en contacto con el agua de la deshidratación del crudo, forma ácido sulfúrico, que a su vez con el K_2O del polvo desprende forma K_2SO_4 . El promedio de pérdida de K_2O , por barril de cemento, era aproximadamente de 5.33 Kgs.; pero Meule (B) logró sibirlo hasta 10 ó 18 kgs. usando feldespato de potasio en la mezcla, en lugar de arcilla, y mediante la adición de pequeñas cantidades de óxido férrico. El P_2O_5 se agrega a la mezcla basándose en la experiencia de Blancé que demostró que dicho óxido tiene gran valor como fundente.

Después de la primera guerra mundial, fué nuevamente posible adquirir la potasa en diversas fuentes de abastecimiento; por lo tanto, de buscar su recuperación, ya que no era necesario importar el hidróxido de potasio. Sin embargo, hace poco tiempo se descubrió que tanto la sosa como la potasa, pueden reaccionar con algunos de los agregados silíceos del concreto, de tal manera que deterioran o dañan las construcciones. Este problema ha dado lugar a que nuevamente, - aunque en forma diferente, surja la pregunta: ¿Por qué medios posibles se puede reducir el contenido de álcalis en el clinker?

Entre otros, Woods (9) estudió este problema. Sometió varias mezclas de crudo (barro y caliza) a temperaturas que variaban de 1100 a 1350 grados C. en un horno experimental de laboratorio, por espacio de media a dos horas, modificando el proceso de calcinación por la adición de reactivos químicos.

El contenido de Na_2O y K_2O en el clinker resultante se ilustra en las gráficas que se acompañan.

Al someter una mezcla a varias temperaturas, el calor afectó el contenido de álcalis en el clinker, de acuerdo con las gráficas mencionadas.

Se observará que por la acción del calor, aplicado durante dos horas, a una temperatura de 1350 grados C., se reduce el contenido de Na_2O de .88 a .41%. Con un calentamiento de 1100 grados C. se logra tan solo una pequeña reducción. Ahora bien, en cuanto al K_2O , se produce el mismo fenómeno: la caída en el contenido de éste es de 1.07 a 0.2% en media hora, y si se prolonga el tiempo hasta una hora y media, puede ser de 1.07% a 0.1%.

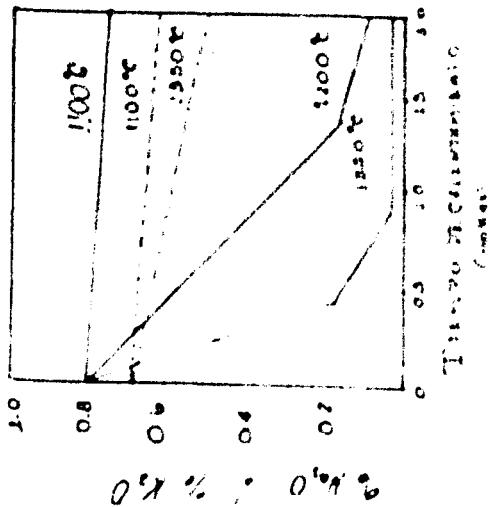
En la gráfica No.2 se ilustra el efecto de agregados químicos al clinker, con lo que se hace variar el contenido de álcalis. Por ejemplo, la adición de un 2% de NaCl , CaSO_4 y CaF_2 , así como la acción del calor a una temperatura de 1250 grados C. por espacio de una hora.

En este caso el CaSO_4 aumenta el contenido de Na_2O y K_2O ; en cambio el CaF_2 no produce efecto alguno. Ahora -- bien el NaCl baja el contenido de K_2O , pero aumenta el de -- Na_2O originándose un cambio en el contenido neto de álcalis en el clinker. Además se puede observar el efecto producido por la adición de cantidades desde 0.5 a 2.63% de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gráfica No.4), manteniendo la temperatura a 1250 C. durante una hora. En el primer caso, el efecto sobre el K_2O es insignificante, en cambio, en el segundo, se reduce el Na_2O de -- 0.7% a 0.15%.

Lamour (10) y sus colaboradores idearon un método para reducir el contenido de álcalis en el clinker, que consiste en un tratamiento ulterior mediante calor. El clinker se deja caer en un enfriador rotatorio provisto de un quemador en su extremo de alimentación, se usa una flama reductora y el clinker recalentado casi a temperaturas de clinkerización, al pasar a través de dicho aparato se enfría lentamente. Por este procedimiento, en un clinker de 4% de H_2O pudieron reducir el K_2O a 10% menos del que se obtendría en el clinker agudado normalmente, mientras el Na_2O se reducía 15%. En virtud de lo anterior, cuando se trate de reducir el contenido de álcalis, habrá que tomar en consideración estos factores:

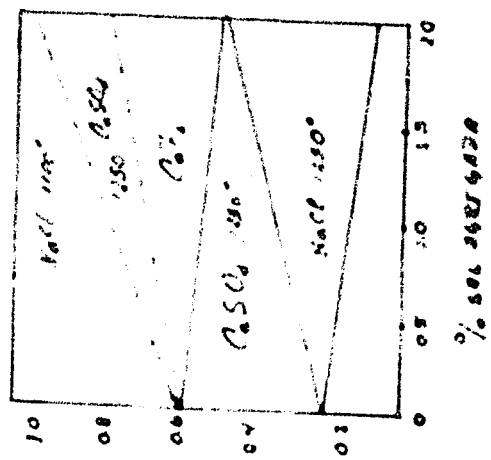
- 1.-El uso de materias primas con un bajo contenido de álcalis. Si el yacimiento de que se dispone reúne las condiciones anteriores, será conveniente someterlas a un proceso de lava

GRATICA #1



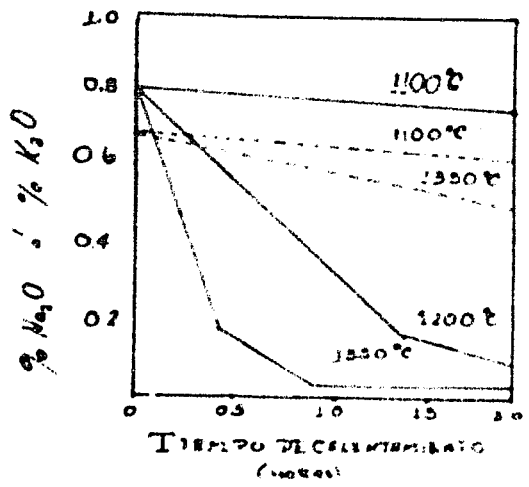
CONCENTRACIONES
DE CLORURO DE
SODIO (MOL/L)

GRATICA #2



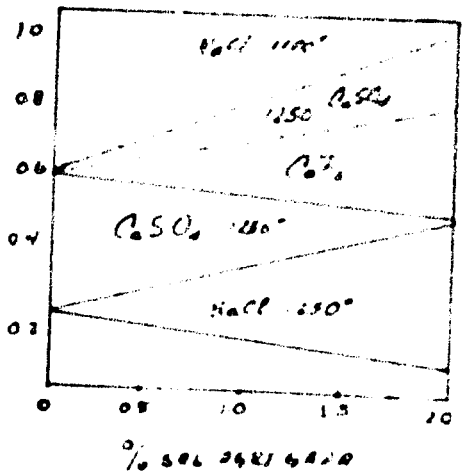
CONCENTRACIONES
DE CLORURO DE
SODIO (MOL/L)

Gráfica #1



CONTENIDO DE K₂O
DE LOS CEMENTOS SECA
TRATADOS A DIFERENTES
(minutos)

Gráfica #2



TIEMPO DE CALENTAMIENTO
DE LOS CEMENTOS SECA
DE DIFERENTES TIEMPOS DE
CALOR (minutos)
LIBERAN K₂O
TRATADOS A DIFERENTES
TIEMPOS

do (como el que se aplica a las conchas con agua salada) o de lixiviación (donde los álcalis están en forma de sales solubles). 13.

2.- Separación del polvo de la chimenea o lixiviación de las sales solubles antes de volver a alimentarlo.

3.- Aumento de la temperatura o prolongación del tiempo de proceso de calcinación, o modificación del proceso de enfriamiento.

4.- La adición de ciertos materiales a la mezcla cruda. (El agente químico que ha dado mejores resultados es el $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Gráfica # 4

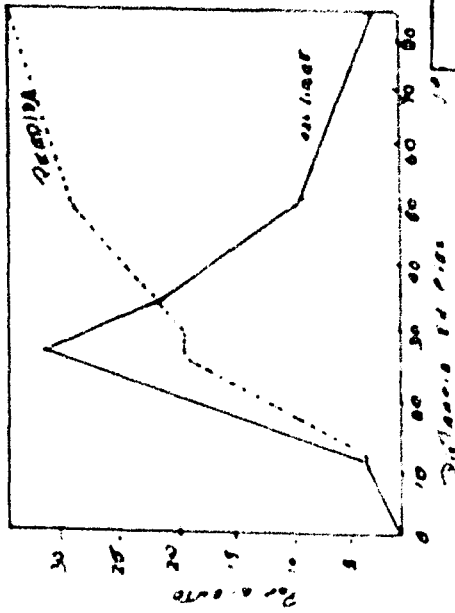
REACCIONES TERMICAS EN LA FORMACION DEL CLINKER.

Se han hecho estudios tendientes a lograr una mejor comprensión del mecanismo que rige la formación del clinker por la influencia de las razones térmicas. Hubo quienes suponían que había una reacción exotérmica, pero sin importancia. Richards (11) trató de calcular el rendimiento térmico de un horno rotatorio para clinker y usó las cifras de Berthelot para los calores de formación de los silicatos y los aluminatos. No tuvo en cuenta la manera de combinarse la sílice pero supuso que en la mezcla cruda había cal y magnesita en forma de carbonatos.

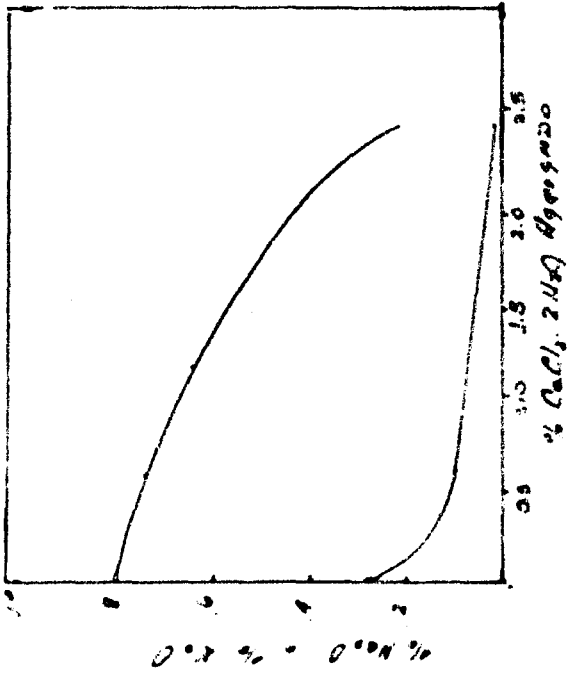
Le Chatelier (12) calculó los valores de las reacciones exotérmicas y encontró que eran aproximadamente la mitad de los que Richards había obtenido.

Tschernobaeff llevó a cabo importantes estudios sobre dichos calores de formación de los silicatos. El procedimiento que siguió consistía en mezclar la sílice con carbón vegetal y creta en un calorímetro de bomba de oxígeno. El calor

SECCIÓN 10
 CANTON Y VIZCAYA
 (LARRY Y VICEDA)



SECCIÓN 11



SECCIÓN 12
 CANTON 26.00
 VIZCAYA 26.00
 CANTON 26.00
 VIZCAYA 26.00
 (LARRY Y VICEDA)

de combustión del carbón vegetal causaba la combinación de la sílice y la cal. Por lo anterior llegó a la conclusión de que la formación del cemento va acompañada de un desarrollo importante de calor que disminuye el valor del calor de la reacción por gramo de carbonato de calcio al aumentar la cantidad de componentes básicos de los materiales crudos.

Hendricks contribuyó con una interesante discusión al estudio de las reacciones de la formación del clinker.

(13). Dice:

La formación del clinker no es un fenómeno, es un proceso. No es solamente una combinación química, y los fenómenos de calor notados no tienen exclusivamente su origen en las reacciones termoquímicas. Separa el proceso de formación del clinker en tres grupos:

El primero tiene lugar a temperaturas crecientes.

El segundo a temperaturas constantes.

El tercero a temperaturas decrecientes.

La primera fase, que tiene lugar a temperaturas crecientes, consiste en la combinación del óxido de hierro, alúmina e ingredientes más activos que la sílice y la cal, en proporciones la mayor de las veces variables, dependiendo de los contactos casuales y de la finura de las partículas.

La segunda fase empieza tan pronto como cualquier fundente ha llegado a la fusión.

La tercera fase lleva a cabo la cristalización del silicato tricálcico durante el proceso de enfriamiento y finalmente, la cristalización de los otros constituyentes.

•

EL PROCESO DE ENFRIAMIENTO.
.....

Una de las razones que originaron la necesidad de ejercer mejor control del proceso de enfriamiento, fué la dificultad que presenta la trituración del clinker en caliente. Dado el lento proceso de enfriamiento del cemento triturado, se comprobó que su empleo en caliente, en la fabricación del hormigón, originaba la mala calidad de las estructuras.

En virtud de lo anterior, se hizo el intento de regar el clinker con agua a la salida del horno, ó inyectar una corriente de aire, mismo que más tarde podía utilizarse como aire secundario, precalentado, para el horno. También se adoptaron otros medios, como el de enfriar el clinker en enfriadores rotatorios o de distintos tipos.

Son varios los autores que han llegado a la conclusión de que según sea el grado de enfriamiento así resultará la calidad del clinker, por lo que esta puede cambiar ampliamente.

Chandler (14) descubrió que si el clinker se riega con agua, el cemento que resulta tiene la característica de falso fraguado. Por otra parte, confirmó que la posibilidad de triturarlo mejoraba con un enfriamiento rápido, y lo mismo sucedía en cuanto a su resistencia en siete días; pero a periodos más largos, el producto enfriado lentamente daba resultados todavía mejores.

Schwachelz (15) confirmó lo anterior, advirtiendo que el clinker enfriado lentamente era azul oscuro, mientras que el enfriado con rapidez resultaba de color rojizo.

Larmour (16) investigó el procedimiento de enfriamiento

to como medio de controlar la formación de compuestos deseados evitando al mismo tiempo la de otros indeseables. Esto lo atribuía a que en ocasiones ello provenía de condiciones impropias en el calcinado. Como resultado de sus estudios, dedujo que las condiciones óptimas para el enfriamiento del clinker requerían que se llevara a cabo lentamente, partiendo de las temperaturas de clinkerización en una atmósfera reductora. Pero dicho enfriamiento no debería prolongarse por mucho tiempo, hasta llegar a las temperaturas más bajas, por que entonces se origina un endurecimiento que hace que el clinker presente mayores dificultades a la hora de triturarlo. Las ventajas reconocidas al proceso que se puso en práctica en la Compañía de Cemento Portland Yosemite, fueron que el clinker ofrecía marcada facilidad para su trituración, adquiría mayor resistencia y su color era más agradable. El cemento enfriado normalmente tenía un color gris, mientras que el nuevo, variaba desde un tono canela grisáceo hasta el de marrón oscuro. Los calores de solución del cemento nuevo, eran también más bajos que los del cemento normal y Larmour atribuyó todo esto a una cristalización completa.

Lorch y Taylor (17) estudiaron varias de las propiedades del clinker y cemento que resultaban afectadas por el proceso de enfriamiento. Prepararon mezclas de crudos para Cemento Portland de composición normal, partiendo de materias primas puras y calcinábanlas en un horno rotatorio de laboratorio, de 2.45 mts., usando gas, así como en otro vertical de 103 cm³, de tiro aspirado y mismo sistema de calentamiento. Se emplearon diferentes temperaturas de calcinación y grados de enfriamiento; pero en los ensayos hechos los resultados más

ron clinkers que mostraban una combinaci3n completa, indicada por la ausencia de cal libre. En la pr3ctica siempre se encuentra cal libre ya que nunca se tiene una condici3n de equilibrio absoluto.

Se observ3 que las muestras de clinker enfriado lentamente, partiendo de una temperatura elevada, lo mismo que la de todos los calcinados a temperaturas inferiores a la en que se puede formar el l3quido, se convertían en polvo. Dichas -- muestras se pulverizaban a tal grado de finura que podían pasar, en proporciones de un 40% a 85% por el tamiz No.200. Pero los clinkers enfriados r3pidamente o a un grado intermedio, no llegaban a convertirse en polvo.

Los exámenes microsc3picos de dichas muestras indicaron que los clinkers de enfriamiento lento o de baja temperatura de calcinaci3n, no tenían materia vitrificada y el C₂S estaba en la forma gamma, mientras que en el otro caso, es -- decir, de enfriamiento r3pido o intermedio si la contenían y el C₂S estaba en la forma beta. En sistemas en que no tiene 3xido de calcio y silice, el C₂S puede encontrarse en cuatro formas diferentes, que se denominan: ortosilicato (2CaO.SiO₂) alfa, beta, gamma y beta prima; en su forma alfa, es estable a temperaturas mayores de 1475 grados C., abajo de este l3mite, cambia reversiblemente a la forma beta que es estable hasta 675 grados C., donde vuelve a cambiar reversiblemente para tomar su forma gamma. La existencia de la forma beta prima -- nunca ha sido establecida definitivamente.

El tiempo requerido para triturar los clinkers de enfriamiento r3pido, conteniendo sustancias vitrificadas, era mucho mayor que el necesario para los de enfriamiento lento o de baja temperatura.

Sin embargo, como la forma gamma del C₂S es menos hidr

dráulica que la forma beta, los métodos que procuran su formación no son recomendables.

Lerch y Taylor (18) prepararon cemento usando estos clínkeres y triturando todas las cargas con yeso suficiente para dar 1.8% de SO_3 en los productos. Las finuras eran de tal naturaleza que el material, en un 90 a 92% pasaba el tamiz No.200. Se determinó el contenido vitrificado de estos cementos a fin de conocer el efecto que tenía el método de enfriamiento lento. Por otra parte, los cementos preparados con clínkeres enfriados rápidamente, no daban un fraguado instantáneo, cosa característica del caso contrario; apreciándose un efecto de calor notable, propio del C_3A -- (Aluminato tricálcico, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Es inestable a su punto de fusión y funde incongruentemente a 1535 grados C. dissociándose en CaO y líquido).

Quizás de mayor significación es la relación encontrada entre el método de enfriamiento usado y la expansión de las pastas duras de cemento, conservadas en agua durante un período de cinco años o a un tratamiento acelerado en autoclave.

El tratamiento en autoclave tiene por objeto determinar la expansión del cemento. Cuando el contenido de MgO es menor de un 2.5% las expansiones son relativamente bajas, pero al aumentar entre 2.5% y 5% se origina marcada diferencia en la expansión, dependiendo del método de enfriamiento empleado. Los cementos preparados con clínker enfriado lentamente o calcinado a baja temperatura, con poco o ningún contenido de material vitrificado, muestran expansiones altas; por el contrario, los preparados con clínkeres enfriados rápidamente y que contengan materias vitrificadas

das, tienen expansiones bajas.

La explicación de este fenómeno parece residir en la propiedad que tiene el MgO cristalino (periclasa) para hidratarse lentamente en agua a temperaturas normales, ó rápidamente a temperaturas elevadas, con un aumento considerable de volumen.

Cuando se forma líquido, el MgO se disuelve hasta un 6% en éste y si se solidifica, el MgO permanece vitrificado. En esta forma parece que el MgO es incapaz de producir expansiones elevadas en muestras de pasta pura. De aquí que, si un clinker es rico en contenido de MgO, enfriado lentamente, producirá expansiones excesivamente elevadas; en caso contrario no sucederá lo anterior.

Esta investigación indicó, por tanto, que el grado de enfriamiento del clinker, desde las temperaturas de clinkerización, determina la parte vitrificada que permanecerá en el material.

En ausencia de contenido vítreo, el clinker se puede convertir en polvo; el C_3A (aluminato tricíclico) cristalino puede originar un fraguado instantáneo y, en consecuencia, dar resistencias iniciales bajas. El MgO cristalino -- puede ocasionar expansiones altas en estructuras que llevan largo tiempo de haber sido construidas.

La presencia de contenido vítreo tiene como finalidad suprimir estos efectos. La explicación no puede encontrarse en los efectos de la no cristalización del líquido existente, así como en las cantidades relativas de las fases cristalinas presentes.

CONSTITUYENTES PRINCIPALES DEL CLINKER.

.....

Las importantes investigaciones de Tornebohm coinci-

den con la tesis de Le Chatelier que establece que los diver
sos constituyentes del clinker, son principalmente:

La Alita o silicato tricálcico.

La Belita o silicato bicálcico y

La Celita o ferro-aluminato tetracálcico.

Además de los tres anteriores, Tornebohm identificó una substancia vítrea, isótropa, incolora, que encontró sie
pre o casi siempre presente en el clinker.

Finalmente, CaO y MgO libres.

MATERIAL INTERSTICIAL.- El magma de material intersticial dentro del cual aparecen los cristales de silicato -- tricálcico y bicálcico, está compuesto principalmente de las fases que fueron líquidas a la temperatura de clinkerización. Si el líquido no solidifica sin cristalización toma forma ví
trea, pero según la extensión en que cristaliza, puede existir C_3A y C_4AF presentes. En general este magma no se diferencia fácilmente de las secciones pulimentadas por la apar
encia de límites cristalinos, pero en algunos casos se pre
sentan estos cristales. Se observará que algunas partes son atacadas rápidamente por la solución corrosiva, oscureciéndo
se, mientras que otras no lo son y, por tanto, poseen mayor poder reflector y color claro.

La estructura cristalina de los compuestos del cemento no ha sido estudiada completamente, aunque diversos investiga
dores han hecho patente su importancia en la solución de los problemas relacionados con la industria del cemento.

PROPORCION Y CONTROL QUIMICO DEL CRUDO:

El Cemento Portland puede fabricarse empleando diversos materiales, ejemplo de los cuales son

- (1) Caliza y Arcilla o Pizarra.
- (2) Cemento de Roca y Piedra Caliza.
- (3) Marga y Arcilla o Pizarra.
- (4) Conchas de Mar y Arcilla o Pizarra.
- (5) Desperdicio de Alcalis y Arcilla o Pizarra.
- (6) Escoria y Caliza.

De las materias primas que se utilicen dependerá la posibilidad de preparar un crudo homogéneo, correctamente -- proporcionado en su contenido de cal y por ende, un clinker satisfactorio. Consecuentemente, el material que tenga una composición que se aproxime a la de un crudo para cemento, ofrecerá mayores ventajas que otros materiales de composición distinta.

Para seleccionar la materia prima, deberán tomarse en cuenta ciertos factores, entre los cuales deben mencionarse como principales:

1.- Evitar el uso de arena gruesa con trazas de Plomo, Zinc, sus compuestos, exceso de MgO , Na_2O , K_2O , sulfuros, sulfatos y fosfatos.

2.- El contenido de carbonato de calcio en la caliza no debe ser menor de 75.0%.

3.- Si la caliza de que se dispone no llena estos requisitos, habrá de enriquecerse agregando piedra caliza pura. No es conveniente usar materiales cuyo contenido de MgO sea

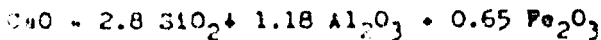
elevado, si ha de fabricarse un Cemento Portland que cumpla con los requisitos de la especificación sobre medidas Standard.

A fin de que el contenido de FeO en el clinker no exceda de 6% , el material seleccionado debe ser de bajo contenido de este óxido.

Siempre es mejor considerar los materiales arcillosos y calcáreos juntos a fin de calcular la base de saturación de cal, la relación $\text{SiO}_2 / \text{R}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$, y el contenido de MgO Al_2O_3 y Fe_2O_3 sea satisfactorio.

4.-Si la arcilla contiene gran cantidad de arena gruesa será necesario pulverizarla.

El contenido teórico de la cal de saturación de una mezcla cruda para cemento, está dado por la siguiente fórmula:



El siguiente ejemplo práctico del uso de la fórmula anterior nos muestra la forma en que podemos calcular el porcentaje en que debemos mezclar el barro y la caliza para obtener un crudo homogéneo para Cemento Portland, suponiendo que los análisis de las materias primas son:

| | <u>% Piedra Caliza</u> | <u>% Pizarra</u> |
|-------------------------|------------------------|------------------|
| SiO_2 | 1.22 | 56.38 |
| Al_2O_3 | 0.34 | 20.00 |
| Fe_2O_3 | 0.44 | 5.52 |
| CaO | 54.46 | 0.74 |
| SO_3 | 0.03 | 1.64 |
| Pérdida por Ignición | 42.95 | 12.00 |
| MgO | 0.48 | 2.33 |
| Suma Total | 99.92 | 98.61 |

Aplicando la fórmula para la piedra caliza:

$$\text{SiO}_2 \times 2.5 = 3.425$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \times 1.15 = 0.401$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 0.65 = 0.286$$

$$\underline{4.103}$$

$$\text{CaO} \times 1.00 = 54.46 \quad 54.46 - 4.103 = 50.357$$

Y para la Pizarra:

$$\text{SiO}_2 \times 2.5 = 157.854$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \times 1.15 = 23.600$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 0.65 = 3.588$$

$$\underline{185.052}$$

$$\text{CaO} \times 1.00 = 0.740$$

$$185.052 - 0.740 = 184.312$$

Así pues, la fórmula cobrica requiere $\frac{184.312}{50.357} = 3.66$

partes de piedra caliza por una parte de pizarra.

Con el fin de llegar al proporcionamiento de pizarra y piedra caliza, hay que considerar dos factores:

(1) Si ha de combinarse toda la cal necesaria según las proporciones dadas, es indispensable contar con un crudo homogéneo perfectamente quemado. Estas condiciones rara vez se presentan en trabajos prácticos, por consiguiente la tendencia para operar será operar con una relación baja en tre dichos materiales.

(2) En el caso de usar carbón como combustible, las calizas de bote reducen considerablemente la relación de cal en la mezcla; por tanto, en este caso convendrá elevar la relación de caliza o pizarra, en comparación a la requerida de acuerdo con la fórmula. Ninguna fórmula de proporciones dará los valores iniciales para trabajar el crudo; y en tal --

virtud, los dos factores mencionados tendrán que anular su efecto entre sí, dando entonces oportunidad para iniciar el trabajo de acuerdo con los valores de caliza y pizarra resultantes en la fórmula mencionada.

La composición en porcentaje del crudo será:

| | | |
|--------------------------------|-----------|---------------|
| SiO ₂ | - - - - - | 13.06% |
| Al ₂ O ₃ | - - - - - | 4.55 |
| Fe ₂ O ₃ | - - - - - | 1.53 |
| CaO | - - - - - | 42.94 |
| MgO | - - - - - | 0.87 |
| SO ₃ | - - - - - | 0.38 |
| Pérdida por Ignición- | - - - - - | 36.31 |
| Suma Total | | 99.64% |

Especificaciones Inglesas 19

Relación de Cal = 2.92

Por ciento de SiO₂ = 2.14

Por ciento de Al₂O₃

Por ciento de Al₂O₃ = 3.00

Por ciento de Fe₂O₃

Las especificaciones inglesas dan la siguiente fórmula para calcular la relación de cal:

$$\text{Relación de cal} = \frac{0.01796 (\text{Por ciento de CaO} - 0.7\% \text{ SO}_3)}{0.01667 \text{ Por ciento de SiO}_2 + 0.0098\% \text{ Al}_2\text{O}_3}$$

De acuerdo con esta fórmula, cuando el combustible que se utiliza es carbón, el valor de la relación de cal en el clinker caerá entre 2.20 y 2.25 menos del valor del crudo; y por lo tanto estará entre 2.72 y 2.67.

De acuerdo con Monte, la relación de cal es el valor inverso del índice hidráulico, considerando además el lado

férrico.

$$\text{Indice Hidráulico} = \frac{\% \text{ Sílice} + \% \text{ Alumina}}{\% \text{ Cal.}}$$

$$\text{Relación de Cal} = \frac{\% \text{ Cal}}{\% \text{ SiO}_2 + \% \text{ Al}_2\text{O}_3 + \% \text{ Fe}_2\text{O}_3}$$

CONTROL QUIMICO DEL CRUDO.

Dahl (2) estudió la necesidad de obtener un control exacto de los materiales constituyentes del crudo para cemento, ya que en una mezcla de pizarra y piedra caliza, para producir Cemento Portland, la adición de 1.0% de esta última origina un aumento de 12.2% en componente potencial de C₃S (3CaO.SiO₂ silicato tricálcico) y un descenso de 11.6% en el C₂S (2CaO.SiO₂) Si el contenido de CaCO₃ se eleva en 1.0% el C₃S aumenta un -- 14.2% y el de C₂S disminuye 13.9%

Al agregar 1.0% de carbón con sus cenizas, cuando se usa como combustible, se baja el C₃S en un 6.5% y se aumenta de 5 a 6.0% el C₂S.

Si se consideran también las pérdidas de polvo, los efectos combinados de estas y la adición de cenizas del carbón pueden bastar en la práctica comercial para reducir el C₃S y aumentar el C₂S en un 10.7% o más.

Todos estos factores deben tomarse en cuenta a modo de que el clinker terminado sea uniformemente de la composición deseada.

En mezclas que se mantienen con un contenido constante de CaCO₃, otro de los factores que puede ser causa de grandes variaciones en la composición potencial será un contenido variable de MgO. La sustitución de 1.0% de MgO por CaO en la composición de la piedra caliza usada para la preparación de

la mezcla cruda, con un contenido constante de CaO, sobre base no calcinada, permitirá un aumento de 16.3% de C_3S , con el correspondiente descenso de C_2S . En este caso, la razón que explica el cambio es que la cal requerida en la mezcla, cambia, es decir, el contenido de cal requerido ha cambiado para producir un potencial deseado de C_3S o C_2S . Esto se debe a la baja de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 resultante en la sustitución. Si se redujera el $CaCO_3$, de tal manera que fuese igual al contenido de CaO necesario, de acuerdo con el requisito de Cal, el efecto de esta sustitución sería muy leve.

Ya que el aumento de 1.0% de $CaCO_3$ produce un aumento de 14.2% en el potencial C_3S (la relación no es estrictamente constante, pero se puede considerar así para fines prácticos), cada porcentaje de aumento de C_3S es equivalente a $1/14.2 = 0.07$ de $CaCO_3$. Por lo tanto, si se desea producir una mezcla con un contenido potencial de C_3S , de un "A" por ciento, en una mezcla que contenga C_3S con un valor de "a" - el $CaCO_3$ requerido (P) será menor que el presente (p) en un tanto igual a $(a-A) \times 0.07$, el $CaCO_3$ necesario será:

$$P = p - 0.07 (a - A)$$

Se sigue entonces que si el C_3S deseado es 50, el potencial C_3S de una mezcla es 60 y el $CaCO_3$ presente es 75: entonces el $CaCO_3$ necesario será:

$$75 - 0.07 (60 - 50) = 74.3$$

lo que indica una reducción necesaria de $CaCO_3$ igual a 0.7%.

Siguiendo un procedimiento similar será posible determinar el $CaCO_3$ a todo que conserve un contenido constante de C_2S . Así, puesto que en un aumento de 1.0% de $CaCO_3$ se origina un descenso de 13.5% del C_2S , cada porcentaje disminuido -

es equivalente a $1/13.5 = 0.074\%$ del primero.

27

Si (P) es el CaCO_3 requerido y (p) el presente, "B" representa el C_2S deseado y "b" el porcentaje potencial de C_2S en la mezcla, entonces la cal necesaria puede definirse mediante la siguiente ecuación.

$$P = p - 0.074 (B - b)$$

De las ecuaciones anteriores se desprende que el -- contenido de CaCO_3 , de una mezcla cruda, puede controlarse a base del "Requisito de Cal" que permite mantener constante el contenido de C_3S o C_2S en el clinker. Los medios usuales para lograr estos fines, implicarían el análisis -- químico de la mezcla cruda, en muestras tomadas a diferentes puntos del flujo continuo, corrigiendo las proporciones según fuere necesario el aumento o reducción del contenido de CaCO_3 , para llenar el requisito establecido. Ahora bien, Dahl propuso un método mediante el cual es posible obtener la cal necesaria para un contenido potencial del C_2S especificado, o para una deficiencia de cal sin necesidad de llevar a cabo dichos análisis.

La cantidad de CaO (o CaCO_3) que debe añadirse a una mezcla dada para que toda la sílice se combine formando C_3S , sin dejar nada de C_2S , es la "Deficiencia de Cal", y el CaO total representa entonces el límite teórico de cal para formar los compuestos de contenido máximo de cal, de todos los óxidos capaces de combinarse con ella. Si se añade cal en -- cantidades mayores a la fijada por el límite anterior, permeará en el clinker como cal libre.

Se ha visto que mientras mayor sea el contenido de C_2S en un clinker calcinado al punto de equilibrio, mayor será --

la deficiencia de cal, y ya que el C_2S es el compuesto capaz de tomar más CaO , el C_2S formado será proporcional a la deficiencia de cal, lo cual designaremos como d_g . Por tanto la relación de C_2S formado con respecto a la deficiencia de cal será igual a la relación de pesos moleculares de:

$$\frac{C_2S}{CaO} = \frac{172.06}{56.08} = 3.071$$

ó mejor aún:

$$d_g = \frac{56.08 C_2S}{172.22} = 0.3256 C_2S$$

De aquí que el control de una "Deficiencia de Cal" (d_g) constante equivale al control de un C_2S silicato bicálcico constante.

La deficiencia de cal puede ser determinada sin recurrir al análisis, calcinando una muestra de mezcla cruda, hasta alcanzar el equilibrio y enfriándola lentamente para permitir una cristalización completa. La cal libre se determina por el método alcohol-glicerina y representa el contenido de cal en exceso, arriba del límite de cal de saturación. Si se le resta, el remanente representará el monto total combinado con el C_2S para formar el C_3S , constituyendo así la deficiencia teórica de cal.

Sin embargo, ya antes se ha demostrado que la deficiencia de cal práctica o técnica que llamaremos d_p no es únicamente proporcional al C_2S , sino que puede expresarse por medio de la ecuación:

$$d_p = 0.3256 C_2S + 0.177 d_{3A}$$

así bien, trazado por varios autores "la cal práctica o deficiencia técnica de cal" para que se pueda identificar al considerar a d_g .

Ahora bien, la ecuación anterior d_p es diferencia de la deficiencia teórica de cal

$$d_p = 0.3256 C_{3A}$$

por una función potencial de C_{3A} . Pero en virtud de que este potencial es casi constante siempre, en la mayoría de las fábricas de cemento, Dahl propone que un contenido constante de C_{3A} es posible si se mantiene constante la deficiencia de cal, como antes se indicó.

De la ecuación:

$$d_p = 0.3256 C_{3A}$$

se puede notar que un cambio de 1.00% en d_p es igual a otro cambio de $\frac{1}{0.3256} = 3.071\%$ de C_{3A} , y que la deficiencia teórica o práctica de cal " d_p " es casi la misma cuando C_{3A} es constante. Empleando esta relación, la ecuación para la cal sería P por el control de C_{3A} .

$$P - p = 0.76 (B-b)$$

puede convertirse en otra que comprenda la deficiencia de cal en una mezcla cruda, y si B es la deficiencia deseada, entonces B-b será una función de B y d igual a 3.071 (B-d) y se podrá formular la ecuación como sigue:

$$P - p = 0.76 \times 3.071 (B-d), \text{ ó bien}$$

$$P - p = 2.33 (B-d).$$

Dahl hace notar que el valor de su retardo aumentará -- conforme se retrase el tiempo entre el momento de tomar la muestra de la mezcla cruda y aquel en que se pueda aplicar los resultados de las pruebas para ajustar la composición.

Considerando el tiempo utilizado para la prueba, es conveniente considerar el tiempo necesario para alcanzar la muestra completamente hasta el equilibrio, y entonces los resultados

para obtener una cristalización completa. Dahl sugiere que puede resultar ventajoso escoger una temperatura constante para calcinar la muestra, y al mismo tiempo un período de calcinado que procurara ser menor que el requerido para alcanzar el equilibrio. Esto traería por consiguiente, un contenido más alto de CaO libre, sufriendo a un error constante, junto con ciertas desviaciones por la misma razón. Este error constante se puede controlar por medio de la ayuda de una deficiencia de cal D más baja. También es posible ahorrar tiempo en la determinación de CaO libre mediante la adición de BaCl_2 para acelerar la reacción ó bien mediante el empleo del método de etilen-glicol.

La ventaja principal del método de deficiencia de cal sobre el método basado en el control de un C_3S o de un C_2S la considera Dahl y compara ambos dando como causa el hecho de que en el primero, todos los constituyentes, incluyendo a todos, hasta a los menores, que reaccionan a la temperatura de clinkerización. En el método de control de C_3S o de C_2S calculados a partir de los porcentajes, solo los constituyentes mayores se toman en cuenta.

CÁLCULO DE COMPOSICIÓN DE FASE

Uno de los resultados importantes, producto de la información respecto a la forma en que cristalizan los constituyentes del clinker, es la posibilidad de calcular la composición de fase potencial de éste, cuando no se obtiene de mezclas -- cruces de cualquier composición de óxidos conocida. Sin embargo este tratamiento pueda restringido a mezclas de componentes sobre los cuales se ha obtenido dicha información, así como a ciertos tipos de cristalización determinada por el pro

caso de enfriamiento. En el clinker comercial debe suponerse una marcha de cristalización en paralelo con una de las idealizaciones citadas.

Cuando hay presentes otros componentes, es necesario ignorarlos o tan solo implicar su comportamiento. No obstante esto, a pesar de las dudas finales, los métodos de cálculo han sido de máximo valor, tanto para orientar la opinión de la Industria respecto a la composición del producto en términos de fase clinker, como para el diseño y control de la misma en las operaciones de la planta.

CRISTALIZACIÓN DE EMULSIONES.

Después de las investigaciones hechas respecto a las relaciones de fase en el campo del Cemento Portland, en presencia de los cinco componentes principales: CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 y SiO_2 , se confirmó que la forma en que reaccionan estos componentes, en condiciones de equilibrio, es más o menos como sigue:

- (1) El Fe_2O_3 reacciona con el Al_2O_3 , y el CaO para formar C_4AF .
- (2) El Al_2O_3 que queda de la combinación como C_4AF reacciona con el CaO para formar C_3A .
- (3) El CaO restante de las combinaciones anteriores con la sílice. Primero se forma C_2S con el SiO_2 y cualquier cantidad que quede de CaO reacciona con el C_2S formando C_3S .
- (4) Esencialmente el MgO queda sin combinarse.

Reconociendo que no es posible obtener condiciones de equilibrio en la manufactura comercial del Cemento Portland, debido a cierto número de factores, se citan los siguientes:

Las partículas mayores no pueden convertirse en su totalidad en productos de equilibrio, ya que algunas de las reacciones se suceden entre fases sólido-líquidas.

Durante el enfriamiento, la nueva solidificación de fases previamente cristalizadas puede ser incompleta en ciertas composiciones, o pueden quedar incrustadas en otras sobre las cuales no puede actuar el líquido. Generalmente el enfriamiento se lleva a efecto en tal proporción que el líquido no llega a cristalizarse. En otros casos el líquido puede cristalizar independientemente sin la atención de productos de equilibrio. Los componentes menores también afectan que todavía no es posible valorar. Pero relacionando estos factores anómalos, pareció definitivo que se atendieran beneficios importantes tratando de ofrecer medios para calcular la composición de fase de los sistemas C-S-A-F-S en equilibrio cristalino de los clinker, e inicialmente se que se considerara, en el diseño de las muelas y la investigación de sus propiedades, sobre la expresión de la composición en términos de la fase potencial del clinker, bajo estas condiciones hipotéticas. Se obtenían primero, aproximaciones, pudiendo después hacer modificaciones en los cálculos, conforme se desarrollaran nuevos datos informativos.

Significando este propósito se publicaron los primeros artículos relativos a la forma de calcular la composición de fase del cemento Portland, en la medida que el método propuesto, el cual libre una vez determinado, se contaba de la totalidad; el reactivo inactivo se registraba como tal, excepto cuando montaba a más del 0.3%, entonces se anulaba y el SiO_2 encontrado se deducía de la cantidad total de SiO_2 .

La pérdida por ignición se registraba como tal. Se calculaba el SO_3 como CaSO_4 y el CaO así combinado se deducía de la cantidad total de CaO .

Cada uno por ciento de SO_3 entra en combinación con 0.7 por ciento de CaO para formar 1.70% de CaSO_4 .

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SO}_3} = \frac{56.07}{80.065} = 0.70 \% \text{ CaO} \dots\dots\dots (c_1)$$

Cada uno por ciento de Fe_2O_3 entra en combinación con 0.64% de Al_2O_3 ;

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{101.92}{157.68} = 0.64 \text{ de } \text{Al}_2\text{O}_3 \dots (a_1)$$

y con 1.40% de CaO

$$\frac{40\text{CaO}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{224.28}{159.68} = 1.40\% \text{ CaO} \dots\dots (c)$$

para formar 3.04% de C_2AF .

El H_2O total se registra como no combinado.

El Al_2O_3 total, menos (a_1) de el Al_2O_3 (a_2) disponible para combinarse como C_3A . Cada uno por ciento de (a_2) — entrará en combinación con 1.65 por ciento de CaO para formar 2.65 por ciento de C_3A .

$$\frac{3\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{160.21}{103.14} = 1.65\% \text{ CaO} \dots\dots (c_2)$$

La cantidad de CaO aprovechable para combinarse con el SiO_2 se obtiene restandole del total de CaO la suma de CaO no combinado, el CaO (c_1) combinado como CaSO_4 , el CaO (c_2) combinado como C_2AF y el CaO (c_3) combinado como C_3A :

$$\text{CaO total} = \text{CaO no combinado} + c_1 + c_2 + c_3$$

= $\text{CaO disponible para combinarse con } \text{SiO}_2 \dots\dots (c_4)$

Se calcula que el total de SiO_2 (a), a menos que se corrija para la efímera en el residuo insoluble, se combina

primero con el CaO para formar C_2S . Cada uno por ciento de SiO_2 (a) se combinará con el CaO para formar 2.87% de C_2S :

$$\frac{C_2S}{SiO_2} = \frac{172.20}{60.06} = 2.87\% C_2S$$

La primera aproximación al valor de C_2S se resta del SiO_2 (a) + CaO (c), que da el CaO (c_1) disponible para combinarse con C_2S y formar C_3S :

$$\frac{C_3S}{CaO} = \frac{228.27}{56.07} = 4.07\% C_3S$$

El C_3S deducido del SiO_2 (a) total + CaO (c) dan la verdadera cantidad del C_2S presente.

Si el conjunto C_3S es mayor que a + c, no habrá presente nada de C_2S . En ese caso, cada uno por ciento de SiO_2 (a) se combina con CaO para formar 3.80% de C_3S .

$$\frac{C_3S}{SiO_2} = \frac{228.27}{60.06} = 3.80\% C_3S$$

Esta cantidad de C_3S deducida del SiO_2 (a) + CaO (c) da el porcentaje de CaO no combinado. Lo anterior se puede lograr solamente cuando el CaO existe en exceso del que puede entrar en combinación en equilibrio, y el CaO no combinado no se ha determinado ni deducido como se describe antes.

Dahl (5) ha explicado como se puede preparar en regla de cálculo la aplicación de los principios comprendidos en estas ecuaciones, llevándolas a ecuaciones simples mediante las cuales pueden computarse los diversos reagentes en el sistema de tres a cuatro componentes, directamente de los análisis químicos de los óxidos componentes.

A continuación se hace una breve exposición de los sistemas álcali-clinker y las distintas formas en que pueden presentarse el Na_2O y el K_2O en el clinker del Cemento Portland.

Se discute la importancia de la formación de las fases alcalinas en cuanto afectan el proceso de calcinación de las mezclas y la constitución del clinker. De preferencia los álcalis reaccionan con el SO_3 disponible, formando sulfatos alcalinos. El exceso de álcali del equivalente molecular del SO_3 reacciona con los principales componentes del clinker para formar $\text{KC}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ó $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Estas últimas reacciones alteran considerablemente las características de los componentes potenciales del clinker y pueden afectar, en forma significativa las propiedades del cemento.

En ciertas composiciones, las reacciones de los álcalis pueden dar origen a la formación de CaO libre, como producto de equilibrio. Se presentan ecuaciones que tozan en cuenta la formación de las fases alcalinas y que se usan para comprobar la composición del contenido potencial de las mezclas tipo clinker.

En el período siguiente al estudio clásico de Hiebert, Rankin y Wright (1) del sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ producidos se fueron recopilando datos sobre otros sistemas que se aplican en la técnica del Cemento Portland. En algunos casos se estudiaron mezclas ámbas álcalis Na_2O y K_2O . Los resultados de estas investigaciones vienen a demostrar que aun cuando los porcentajes de los álcalis sean reducidos en el clinker comercial, estos ámbos pueden tener efectos de suma

importancia en las reacciones que ocurren en el horno, así como de la naturaleza y proporción de las partes que aparecen en el clinker.

Desde que Stanton (2) advirtió por primera vez la posibilidad de una reacción deletérea entre una cantidad relativamente grande de los álcalis del cemento y ciertos agregados silíceos, ha venido aumentando el interés en el papel que juegan los álcalis en la química del Cemento Portland; hecho que especialmente se hace notar en los Estados Unidos de Norte América. En tal virtud, la discusión de las fases alcalinas del clinker, en cuanto a su naturaleza, sus efectos en la composición potencial de las mezclas, adquiere importancia singular.

NATURALEZA DE LAS FASES ALCALINAS.

.....

FASES ALCALINAS DEL CEMENTO QUE CONTIENEN Na_2O EN AUSENCIA DE K_2O

En la antigua literatura (3) se enunciaron postulados sobre los efectos de las fases alcalinas en el clinker para Cemento Portland, y por el año de 1930 se estableció (4) que pequeñas cantidades de Na_2O agregadas a la mezcla de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ originaban un descenso en la temperatura de la primera formación líquida; de 1895 C. a 1830 C. También en presencia de Fe_2O_3 y MgO descendía la temperatura hasta 1280 grados C. En el año de 1932 se inició la investigación sistemática de las relaciones de fases en los sistemas que contienen óxidos alcalinos, en las regiones pertenecientes al Cemento Portland, formadas por los tres óxidos $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ formando el 90% de este cemento. Estas ensayos se llevaron a cabo en los laboratorios de la Portland Association Fellowship. Fue mismo

año Brownmiller y Bogue (2) publicaron los resultados de investigaciones que hicieron sobre una parte del sistema: $\text{--- Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3$. La importancia tan singular que tiene este sistema, quedó demostrada porque dentro del mismo se encuentran los compuestos ternarios, uno de los cuales, el NC_3A_3 , ha sido definido como uno de los compuestos principales con contenido de sodio en el clinker (Na_2O).

En el sistema $\text{CaO-Na}_2\text{O-C}_3\text{A}$, la región de fase primaria del NC_3A_3 queda adyacente a la del C_3A . El compuesto ternario NC_3A_3 se descompone a 1500 C. en CaO y líquido, debido a que -- llega a ser inestable antes de alcanzar su punto de fusión; en forma semejante a la que se efectúa en el caso del aluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).

Al enfriar de una temperatura alta un líquido cuya composición es C_3A , la precipitación de la fase primaria CaO se inicia alrededor de los 1500 grados C. y continúa así hasta los 1300 grados C. La composición del líquido cambia de C_3A , a una aproximadamente $\text{C}_{1.5}\text{A}_{1.5}$. Los granos de CaO siendo los centros de reacción, también son los núcleos de cristalización. Siendo el compuesto NC_3A_3 en la fase principal, se presenta a manera de polihedros bien formados que a menudo tienen centros hexagonales u octogonales.

Las propiedades ópticas del compuesto NC_3A_3 junto con los otros compuestos alcalinos, al ser comparados, por sus índices de refracción, se nota cierta semejanza con la del C_3A ; aun cuando se ha demostrado que el NC_3A_3 no es un producto de adición entre el Na_2O y el C_3A . Conviene señalar que -- consiste de tres moléculas de C_3A , donde una molécula de Na_2O sustituye a una de CaO . No obstante que de los primeros trabajos no se observó ninguna interacción de que en el ho-

mento de la licuefacción se formara una solución sólida entre el NC_2A_3 y el C_3A , se descubrió más tarde () que a temperaturas más bajas que la de formación del líquido se producía ésta y sus propiedades ópticas son intermedias entre los componentes finales.

Greene observó a temperaturas elevadas que de algún modo del Na_2O entra en solución sólida con el C_2S , en su forma alfa, previniendo la formación del C_2S en su forma β a alta temperatura. En los experimentos que Greene llevó a cabo, parecía necesario que ya el Al_2O_3 ó el Fe_2O_3 necesitaban estar presentes en pequeñas cantidades.

Al enfriar lentamente las soluciones sólidas, digamos al dorredor de 1100 grados el C_2S tomó la forma beta y dentro de los cristales se notaron inclusiones de la fase de sodio formada por insolubilización. La temperatura de inversión del C_2S alfa a C_2S beta descendió de 1245 grados C. a 1175 - 1180 grados C.

De lo anterior es fácil suponer que en el clinker comercial, el silicato dicálcico conserve su forma alfa. Aunque posteriormente se demostró que en condiciones normales de producción, en el clinker para cemento, se puede invertir a la forma beta a diferentes grados y con diferentes contenidos al calinar cualquier tipo de cemento, esto no puede utilizarse por la presencia continua del C_2S beta permitiendo determinar el comportamiento del C_2S resultante, en decir, el grado de reacción entre el C_2S y el CaO resultante, para formar C_3S y el grado de hidratación de la fase C_3S .

Greene y Bagun determinaron la estabilidad del compuesto NC_2A_3 en el sistema que contiene sílice. Fijaron los lími-

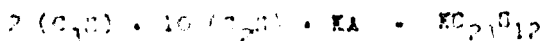
tes de la región de la fase primaria al compuesto $NC_{23}S_{12}$ en este sistema y localizaron el punto invariable ó importante en que puedan existir C_2S , C_3S , C_3A y $NC_{23}S_{12}$ en equilibrio con líquido.

PASES DEL CLINKER CONTINIENDO K_2O EN AUSENCIA DE Na_2O .

Los estudios llevados a cabo sobre sistemas de clínker con contenido de K_2O junto con CaO y Al_2O_3 (26) ó CaO , Al_2O_3 y Fe_2O_3 como componente demostraron que el único compuesto de K_2O presente en equilibrio con el líquido es el KA: al considerar sistemas de composición semejante a los que ofrecen interés para los técnicos de cemento Portland; sin embargo, se admite que el K_2O se puede combinar con otros óxidos al quemar mezclas para cemento, de tal manera que llega a ser de grandes efectos para la determinación de los componentes potenciales del clínker.

Al explorar Taylor (27) el sistema C_2S -KCS, encontró que el C_2S y el KCS reaccionan a temperaturas de clinkerización para formar un compuesto ternario de fórmula $NC_{23}S_{12}$.

Al calentar mezclas de C_3S , C_2S y KA en las proporciones adecuadas la siguiente reacción tiene lugar:



La reacción que se lleva a cabo entre el K_2O , CaO y SiO_2 para formar el $NC_{23}S_{12}$ muestra problemas que se presentan para lograr que el CaO entre en combinación con otros componentes en ciertas mezclas en las que el K_2O sustituye parte del CaO . La presencia del K_2O causa grandes cambios en la composición de los componentes potenciales, resultando un considerable aumento en la relación de C_3S : C_2S . Cuando el potencial C_3S llega a ser cero, el óxido de calcio llega a --

ser un producto de equilibrio.

Debido a la semejanza en propiedades ópticas del K_2S_{12} y los silicatos de calcio, no serán fácilmente distinguibles entre estos y el C_2S y el C_3S al examinar al microscopio los clinker comerciales, aunque en 1949, Brown (29) reportó que había observado una fase alta en álcalis silica que establecía atribuyéndole parecido con el compuesto K_2S_{12} .

De los estudios llevados a cabo por Brown Miller y Taylor, quedó demostrado que el compuesto K_2S_{12} es el compuesto estable de potasio en mezclas de composición aproximada al clínker para Cemento Portland.

CLINKER CONTENIENDO Na_2O y K_2O

Tanto el óxido de sodio como el de potasio están presentes en la mayoría de los clinker comerciales, así que existe la posibilidad de que estos álcalis reaccionen con otros componentes durante la calcinación para formar nuevos compuestos de sodio y potasio; aun cuando se tiene muy poca información sobre sistemas de composición semejante a la del clínker, que contengan los dos óxidos; sin embargo se han llevado a efecto investigaciones breves de mezclas seleccionadas.

Como parte de dichas investigaciones, Insley y McMurray estudiaron mezclas de $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; y el material, prismático intersticial oscuro lo consideraron de tal manera que asociaban la presencia de los álcalis en estas mezclas con la formación de esta fase prismática, de la cual concluían que probablemente fuere un compuesto de Ca_2AF en solución sólida.

En estudios más recientes se notó que los compuestos $KC_{23}S_{12}$ y KC_8A_3 pueden presentarse como productos de cristalización en equilibrio en ciertos tipos de mezclas para -- clinker.

CLINKER CONTIENIENDO ALCALIS CON SO_3 .

Ya que la mayoría de los clinkeres comerciales contienen pequeñas cantidades de SO_3 y de otros óxidos ácidos Taylor (27) reconoció que los compuestos $KC_{23}S_{12}$ y KC_8A_3 pueden reaccionar con los componentes menores durante la calcinación para formar nuevos compuestos. Esta hipótesis fue confirmada más tarde en investigaciones subsiguientes.

Antes de la identificación de los sulfatos alcalinos del clinker, el SO_3 no consideraba, por costumbre, como combinado con parte de CaO como $CaSO_4$. Brown observó en el polvo tomado de entre el ferro de un horno y los ladrillos exteriores, y después en el clinker, una fase de bajo índice que fue identificada como un sulfato alcalino. Más adelante, Taylor encontró una fase identificada como K_2SO_4 en un número considerable de clinkeres comerciales. Se ha observado de un estudio hecho en la composición química de un varios clinkeres comerciales, que en general hay un aumento de K_2O tanto así en el clinker comercial, proporcional a un aumento de SO_3 .

Taylor explicó la presencia del K_2SO_4 en el clinker con su descubrimiento de que la reacción entre el $KC_{23}S_{12}$ y el $CaSO_4$ en a temperaturas de clinkerización, de acuerdo con la siguiente reacción:



El K_2SO_4 puede ser el producto de la reacción de SO_3 con K_2O , Na_2O y Li_2O en el clinker fundido.

En experimentos subsiguientes, Taylor observó que una solución sólida de Na_2SO_4 y K_2SO_4 aparecen después de una aplicación de calor a mezclas de Na_2SO_4 , KOH y C_2S . Por otra parte se observó que una fase identificada como K_2SO_4 aparece en varias mezclas, con una relación alta de $\text{K}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$ y de $\text{K}_2\text{O} : \text{CaO}$. La forma como el Na_2O se combina en las mezclas no fué determinada. Estos experimentos indicaron que bajo ciertas condiciones tanto el Na_2SO_4 ó una mezcla de sulfatos alcalinos puede formarse en el clinker.

Recientemente se ha establecido que el compuesto Na_2SO_4 también es inestable cuando se le calienta en presencia de SO_2 . La reacción con el CaSO_4 puede expresarse como sigue:



El sulfato de sodio es estable en presencia de los componentes mayores del clinker y no miscible con el clinker fundido.

En estudios recientes se ha investigado la composición de la fase sulfato alcalino que se forma al calentar mezclas de K_2O y CaSO_4 en varias proporciones. De esto se determinó, que si los dos álcalis están presentes, junto con SO_2 , se formará un sulfato alcalino y contiene a ambos óxidos K_2O y Na_2O .

La proporción de los dos álcalis en esta forma de sulfato alcalino varía de acuerdo con la composición de la mezcla. Para mezclas en las que las sales de SO_2 disponible es menor que el número total de sales de álcalis, hay una tendencia a que los álcalis se combinen con el total de SO_2 , en una relación regular aproximada de $\text{K}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 1$, sujeta a la disponibilidad de los tres reactivos.

Cualquier exceso de Na_2O ó de K_2O puede reaccionar con todos los otros componentes para formar los compuestos $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ y $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ respectivamente.

En las figuras a continuación se indica la relación entre la composición álcali (R_2O) y la del sulfato alcalino (R_2SO_4) para mezclas tipo clinker con una relación de $\text{R}_2\text{O} : \text{CO}_2$ igual a 1, 2 y 3.

Las curvas que aparecen con líneas sólidas están basadas en pruebas experimentales (Gráfica 5). Estos datos experimentales han dado los elementos para la base de las ecuaciones empíricas usadas para calcular la composición aproximada del sulfato alcalino en el clinker, a partir de sus principales componentes.

Las ecuaciones aparecen en la siguiente tabla.

Las curvas de las figuras con trazos, se obtuvieron a partir de datos calculados de las ecuaciones empíricas. - Para la mayoría de los clinkeres comerciales, se calculó la fracción molecular (X_n) de K_2SO_4 en el sulfato alcalino, -- como de 0.75.

Esto nos lo indica el hecho de que las pendientes de las curvas de composición para mezclas con relaciones de $\text{R}_2\text{O} : \text{CO}_2$ mucho mayores que la unidad están cerca de cero, con un amplio margen en la composición total de álcali con una fracción molecular de $\text{K}_2\text{SO}_4 : \text{R}_2\text{SO}_4$ cerca de 0.75.

Se ha observado que el compuesto $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ y el $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ aparecen juntos como productos de cristalización en equilibrio, junto con el sulfato alcalino, en ciertas mezclas teniendo relaciones de $\text{R}_2\text{O} : \text{CO}_2$ mayores que la unidad. Estos datos sobre la composición de los sulfatos alcalinos y mezclas tipo clinker, junto con las observaciones hechas, produ-

raron la base para la derivación de las ecuaciones para calcular la composición de compuestos potenciales, de mezclas muy cercanas a la composición para fabricar clinker para -- Cemento Portland.

PROCEDIMIENTO PARA CALCULAR LA COMPOSICIÓN APROXIMADA DE
EL SULFATO ALCALINO EN EL CLINKER
PARA CEMENTO PORTLAND.

(1)

Calcular r (La relación molecular $K_2O : SO_3$ para la mezcla).

$$r = (0.85 K_2O + 1.2915 Na_2O) / SO_3$$

(2)

Calcular K_c (La fracción molar del K_2O en el contenido de álcalis total de la mezcla).

$$K_c = 0.85 K_2O / r \times SO_3$$

(3)

Calcular K_s (La fracción molar de K_2SO_4 en el sulfato) Utilizando la ecuación apropiada que a continuación se presenta de acuerdo con los valores de r y K_c .

Si r es mayor que 1

Si r es igual y K_c tiene por y K_c es igual y K_c sea
o menor que 1 valor 0 a $\frac{0.75}{r}$ ó sea dentro de entre
únese la equa $\frac{0.75}{r}$ & $(r-0.25) \frac{r-0.25}{r}$ & 1
ción:

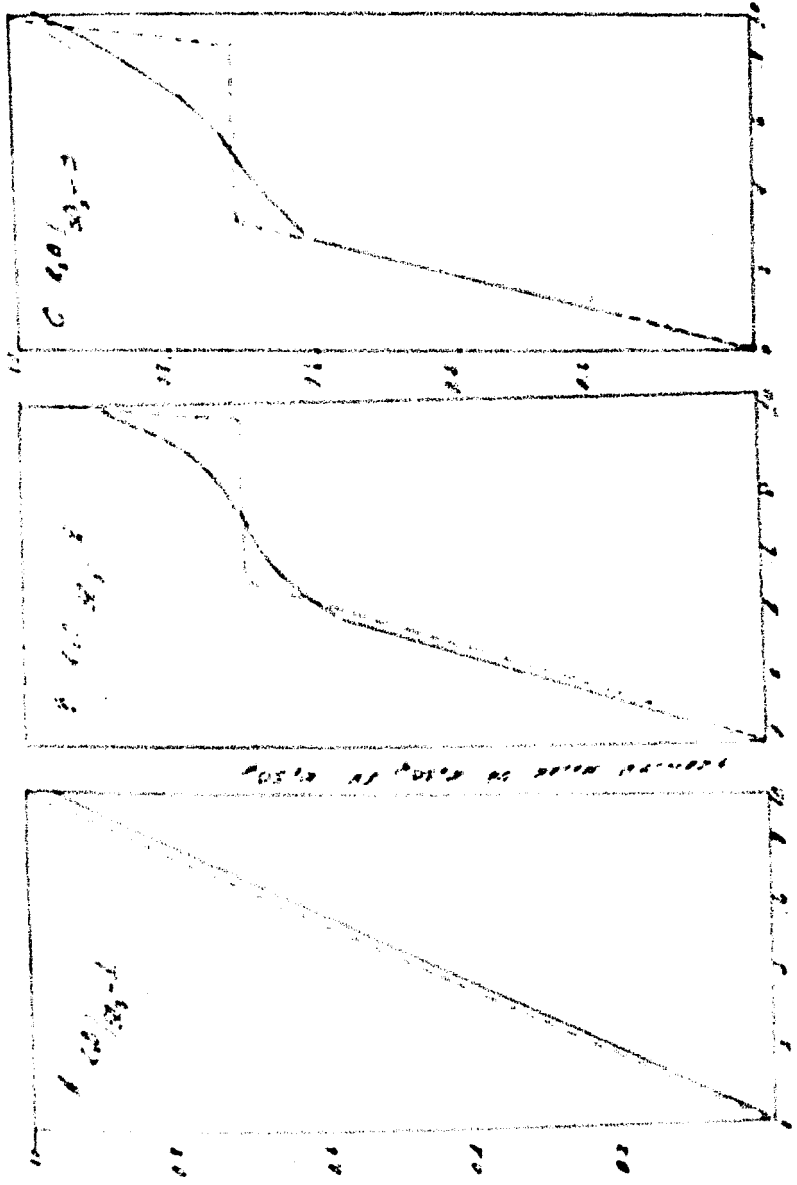
$$K_s = K_c$$

$$K_s = r K_c$$

$$K_s = 0.75$$

$$K_s = 1-r (1-K_c)$$

Gravimetric



Fraction plus de H₂O en 600

R E F E R E N C I A S.

.....

- 1 a 7 - Bogue H. R. - The Chemistry of Portland Cement.-
Reinhold Publishing Corp., New York.
- 8 - Meade R. K.- Portland Cement.- The Chemical
Publishing Co., Easton, Pa. 3rd. Edition 1926.
- 9 a 13 Bogue H. R.
- 19 Craddock & Q. L. Watson.- Cement Chemists and
Works Mgrs. Concrete Publications Ltd., London,
1st. Edition, 1940.
- 20 Bogue H. R.
- 21 Kennedy & Blanks.- The Technology of Cement and
Concrete 1955.
- 22 a 27 Proceedings of the First International Symposium
on the Chemistry of Cement and Concrete Associa-
tion, 52 Grosvenor Gardens, London, S.W.11. MCMLIV.

DATOS ANALITICOS NECESARIOS.

- - - - -

A fin de obtener los datos analíticos necesarios para el desarrollo del presente trabajo, se analizaron las materias primas: Barro, Calisy la mezcla de Crudo.

Al mismo tiempo se analizó el Clinker. Se siguieron las indicaciones de la A. S. T. M. y métodos especiales para plantas de Cemento.

Para la obtención de los datos relativos a Na_2O y K_2O se empleó el Potómetro de Plana de Perkin-Elmer.

Siguiendo el método de Lawrence Smith se determinaron en el barro, caliza y crudo, los contenidos de Na_2O y K_2O .

En el caso del clinker, se siguieron las indicaciones del Potómetro de Plana de Perkin-Elmer.

T A B L A # 4.

B A R R O.

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Pérdida por ignición | Na ₂ O | K ₂ O | No determinado. |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-----------------|----------------------|-------------------|------------------|-----------------|
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-----------------|----------------------|-------------------|------------------|-----------------|

| | | | | | | | | | |
|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 52.07 | 16.56 | 4.61 | 7.99 | 1.85 | 0.44 | 6.09 | 2.36 | 0.63 | 0.40 |
| 50.79 | 17.65 | 4.33 | 8.66 | 1.67 | 0.41 | 7.75 | 1.76 | 0.47 | 1.51 |
| 50.07 | 17.65 | 4.17 | 8.30 | 1.71 | 0.29 | 8.30 | 2.84 | 0.62 | 1.05 |
| 55.75 | 17.27 | 4.31 | 8.68 | 1.74 | 0.36 | 7.12 | 2.12 | 0.52 | 1.13 |

C A L I E S A.

| | | | | | | | | | |
|------|------|------|-------|------|------|-------|------|------|------|
| 4.38 | 1.26 | 0.40 | 52.35 | 0.53 | 0.19 | 40.53 | 0.05 | 0.19 | 0.09 |
| 4.16 | 1.45 | 0.51 | 52.28 | 0.55 | 0.12 | 40.73 | 0.05 | 0.19 | 0.00 |
| 4.75 | 1.52 | 0.53 | 52.13 | 0.53 | 0.15 | 40.34 | 0.05 | 0.19 | 0.00 |
| 6.08 | 1.69 | 0.67 | 51.29 | 0.39 | 0.16 | 39.51 | 0.05 | 0.19 | 0.00 |

C R U D O.

| | | | | | | | | | |
|-------|------|------|-------|------|------|-------|------|------|------|
| 13.39 | 4.29 | 1.09 | 44.55 | 0.88 | 0.24 | 34.73 | 0.44 | 0.39 | 0.00 |
| 13.61 | 4.22 | 1.11 | 44.20 | 0.67 | 0.14 | 34.73 | 0.44 | 0.40 | 0.06 |
| 13.51 | 4.22 | 1.08 | 45.19 | 0.57 | 0.16 | 34.40 | 0.37 | 0.39 | 0.11 |
| 13.66 | 4.60 | 1.09 | 44.40 | 0.69 | 0.25 | 34.56 | 0.29 | 0.46 | 0.05 |

C L I N K E R.

| | | | | | | | | | |
|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| 5.57 | 6.18 | 1.67 | 66.23 | 1.11 | 0.37 | 0.83 | 0.56 | 0.37 | 0.09 |
| 5.73 | 6.07 | 1.72 | 65.97 | 1.11 | 0.26 | 1.14 | 0.56 | 0.37 | 0.17 |
| 5.75 | 6.17 | 1.77 | 65.43 | 1.17 | 0.27 | 1.03 | 0.57 | 0.32 | 0.17 |
| 5.40 | 6.13 | 1.81 | 66.45 | 1.13 | 0.34 | 0.80 | 0.68 | 0.32 | 0.03 |

T A B L A # 5

CLINKER.

| MUESTRA. | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | IGNI CION. | Na ₂ O | K ₂ O |
|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|---------------|-------------------|------------------|
| No.1 | 22.74 | 6.62 | 1.73 | 66.18 | 0.89 | .09 | 0.79 | .53 | .24 |
| No.2 | 23.34 | 6.38 | 1.73 | 66.00 | 0.76 | .13 | 0.75 | .56 | .29 |
| No.3 | 22.56 | 6.18 | 1.84 | 66.48 | 0.96 | .12 | 0.71 | .55 | .25 |
| No.4 | 23.10 | 6.19 | 1.67 | 66.25 | 0.93 | .14 | 0.67 | .57 | .29 |
| No.5 | 23.45 | 6.06 | 1.68 | 65.83 | 1.15 | .12 | 0.73 | .56 | .24 |
| No.6 | 23.38 | 6.55 | 1.69 | 65.87 | .87 | .09 | 0.67 | .51 | .21 |

CEMULO

| | | | | | | | | | |
|------|-------|------|------|-------|-----|-----|-------|-----|------|
| No.1 | 13.66 | 4.26 | 1.26 | 45.28 | .50 | .23 | 34.07 | .36 | 0.42 |
| No.2 | 13.85 | 4.39 | 1.11 | 45.03 | .41 | .18 | 34.20 | .30 | 0.40 |
| No.3 | 14.28 | 4.95 | 1.11 | 44.01 | .51 | .14 | 34.23 | .34 | 0.40 |
| No.4 | 13.78 | 4.62 | 1.09 | 44.42 | .68 | .16 | 34.39 | .40 | 0.38 |
| No.5 | 13.36 | 4.82 | 1.18 | 44.62 | .41 | .15 | 34.79 | .30 | 0.40 |
| No.6 | 13.45 | 4.85 | 1.18 | 44.91 | .41 | .16 | 34.26 | .36 | 0.43 |

T A B L A # 6TEMPERATURAS REGISTRADAS EN EL HORNO.

| No. 1 | | No. 2 | | No. 3 | |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <u>Hora.</u> | <u>Temp.</u> | <u>Hora.</u> | <u>Temp.</u> | <u>Hora.</u> | <u>Temp.</u> |
| 12 | 1540 | 12 | 1550 | 12 | 1560 |
| 14 | 1540 | 14 | 1540 | 14 | 1550 |
| 16 | 1550 | 16 | 1550 | 16 | 1570 |
| 18 | 1560 | 18 | 1570 | 18 | 1550 |
| 20 | 1550 | | 1570 | | 1550 |
| 22 | 1560 | | 1550 | | 1550 |
| 24 | 1580 | | 1560 | | 1550 |
| 2 | 1570 | | 1570 | | 1550 |
| 4 | 1580 | | 1550 | | 1550 |
| 6 | 1550 | | 1550 | | 1550 |
| 8 | 1550 | | 1550 | | 1550 |
| 10 | 1550 | | 1550 | | 1550 |
| 12 | 1550 | | 1570 | | 1550 |

| No. 4 | | No. 5 | | No. 6 | |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <u>Hora.</u> | <u>Temp.</u> | <u>Hora.</u> | <u>Temp.</u> | <u>Hora.</u> | <u>Temp.</u> |
| 12 | 1570 | 12 | 1560 | 12 | 1570 |
| 14 | 1560 | 14 | 1560 | 14 | 1560 |
| 16 | 1560 | 16 | 1550 | 16 | 1570 |
| 18 | 1570 | 18 | 1600 | 18 | 1590 |
| 20 | 1570 | | 1560 | | 1610 |
| 22 | 1560 | | 1560 | | 1570 |
| 24 | 1560 | | 1580 | | 1580 |
| 2 | 1560 | | 1580 | | 1580 |
| 4 | 1590 | | 1570 | | 1580 |
| 6 | 1580 | | 1560 | | 1580 |
| 8 | 1550 | | 1530 | | 1550 |
| 10 | 1550 | | 1600 | | 1600 |
| 12 | 1550 | | 1600 | | |

SiO₂.

Se pesa medio gramo de muestra (Clinker) y se le pasa a un vaso de precipitados de 100 ml. de capacidad, agitando se le añaden de 4 a 5 ml. de agua destilada y después 7 ml. de HClO₄, procurando romper todos los grumos que se puedan formar con un agitador de vidrio y evitar la formación, apastelamiento, por endurecimiento de la muestra, misma que se coloca sobre un plato caliente y se sujeta a la acción del calor sobre una tela de asbesto; se digiere hasta obtener el desprendimiento de humos blancos y hasta que la muestra adquiere un color verde botella. En seguida se le retira de la parrilla o plato caliente en que se tiene, y se enfría. Se le añade un poco de agua caliente y unas gotas de HCl, mezclando perfectamente bien el residuo y calentando directamente sobre el plato caliente; agitando constantemente para evitar proyecciones. Hasta que se inicie la ebullición se retira del plato caliente y se filtra en un papel filtro #1, especial para precipitados gelatinosos. El precipitado se lava perfectamente bien de 4 a 6 veces, con agua caliente, y el filtrado se reserva para la determinación de R₂O₃, CaO, MgO, etc.

En el vaso que inicialmente se colocó la muestra del material (Clinker o Cemento) se reciben los lavados que nuevamente se le dan al precipitado de SiO₂, aparte de los que antes se indicaron. Estos lavados se juntan con el filtrado que se ha reservado para determinar el R₂O₃ (Al₂O₃ + Fe₂O₃), el precipitado se pasa a un cristal de platino, previamente lavado y se incinera, se calcina después durante una hora a una temperatura de 1100 grados C. Se le retira de la fuente

A continuación se describen los métodos químicos usados para el análisis de clinker y Cemento Portland de acuerdo con la A. S. T. M.

Estos procedimientos se pueden dividir en dos grandes grupos:

MÉTODOS OPTATIVOS Y MÉTODOS PATRÓN.

Los métodos patrón o referenciales son utilizados en aquellos casos en que las especificaciones exigen ciertos requisitos. El cemento nunca deberá rechazarse por no cumplir las necesidades químicas, a menos que todas las determinaciones de los componentes encerrados en todas las separaciones sean hechas por los métodos referenciales.

Los métodos optativos son usados para el trabajo de rutina y para obtener resultados más rápidamente y se pueden emplear tomándolos como base en aquellos casos en que sea indispensable conformarse a determinadas especificaciones para el Cemento. Las pruebas que se llevan a cabo se enumeran a continuación:

1. Sílice (SiO_2)
2. Aluminio (Al_2O_3)
3. Hierro (Fe_2O_3)
4. Calcio (CaO)
5. Magnesio (MgO)
6. Sulfato (SO_3)
7. Pérdida por ignición.
8. Sodio y Potasio.
9. Residuo Insoluble.
10. Cal libre.

En seguida se describe la manera en que se operan estos métodos, tanto en el caso del Cemento Portland como del Clinker.

SiO₂.

Se pesa medio gramo de muestra (Clinker) y se le pasa a un vaso de precipitados de 100 ml. de capacidad, agitando se le añaden de 4 a 5 ml. de agua destilada y después 7 ml. de HClO₄, procurando romper todos los grumos que se puedan formar con un agitador de vidrio y evitar la formación, a pastellamiento, por endurecimiento de la muestra, misma que se coloca sobre un plato caliente y se somete a la acción del calor sobre una tela de asbesto; se digiere hasta obtener el despreñamiento de humos blancos y hasta que la muestra adquiera un color verde botella. En seguida se le retira de la parrilla o plato caliente en que se tiene, y se enfría. Se le añade un poco de agua caliente y unas gotas de HCl, mezclando perfectamente bien el residuo y calentando directamente sobre el plato caliente; agitando constantemente para evitar proyecciones. Hasta que se inicie la ebullición se retira del plato caliente y se filtra en un papel filtro #1, especial para precipitados gelatinosos. El precipitado se lava perfectamente bien de 4 a 6 veces, con agua caliente, y el filtrado se reserva para la determinación de H₂O₃, CaO, MgO, etc.

En el vaso que inicialmente se colocó la muestra del material (Clinker o Cemento) se reciben los lavados que nuevamente se le dan al precipitado de SiO₂, aparte de los que antes se indicaron. Estos lavados se juntan con el filtrado que se ha reservado para determinar el H₂O₃ (Al₂O₃ + Fe₂O₃), el precipitado se pasa a un crisol de platino, previamente tarado y se incinera, se calcina después durante una hora a una temperatura de 1100 grados C. Se le retira de la fuente

de calcinación y se pasa a un desecador donde se enfría y después se pesa. El peso obtenido por la diferencia entre el crisol vacío y con muestra, se multiplica por dos y por 100, de tal manera que se obtenga así el porcentaje de la Sílice.

El filtrado se evapora a un volumen aproximado de 250 ml, se le añaden de tres a cuatro gotas de indicador rojo de metilo y estando en plena ebullición se gotea $\text{--- NH}_4\text{OH}$ y luego un pequeño exceso; se deja en ebullición de 1 a 2 minutos, se retira del calor y se deja reposar de 1 a 2 minutos, se filtra sobre papel filtro #41 y se lava de 3 a 4 veces, reservando el filtrado para la determinación de CaO y MgO .

El precipitado de hidróxido de Al y Fe se regresa al vaso en que inicialmente se precipitaron y se disuelve en agua y HCl , gota por gota. A continuación se calienta y se lleva a ebullición, donde nuevamente, por la adición de NH_4OH se reprecipita el Fe_2O_3 . Se lava de tres a 4 veces en agua caliente y este precipitado se pasa a un crisol de platino previamente tarado, se calcina y durante una hora se tiene en una mufla a 1100°C grados C , después se retira de la mufla, se pesa, enfría y se pesa. El peso obtenido por diferencia, se multiplica por dos y se obtiene en esta forma el porcentaje de Fe_2O_3 .

El filtrado de la precipitación del grupo del Ba_4OH se calienta **previamente** y se agrega una gota de indicador rojo de metilo, hasta un volumen aproximado de 250 ml. A continuación se le añaden 1 ml de Ca -lato de amonio (10 gr por litro de solución) y se lleva a ebullición. Después de amoniacar la solución, se añade NH_4OH

poco a poco, dejando en ebullición durante un minuto.

Se retira del calor la solución y se le deja en reposo durante una hora, agitando ocasionalmente durante los primeros treinta minutos; en seguida se filtra a través de un papel #42 para precipitados finos, se lava con una solución de oxalato de amonio (1 gm en un litro) en frío y el filtrado se reserva para la determinación de MgO.

El precipitado se pasa al vaso en que originalmente se precipitó y se disuelve en agua con HCl donde nuevamente se lleva a ebullición y se procede a reprecipitar con oxalato de amonio, como anteriormente se indicó, se filtra y se lava nuevamente y se pasa a un crisol de platino, tarado, donde se incinera, calcina, se ~~enfria~~ y se pesa, de tal manera que multiplicando el peso por 100 y por 100 se tiene el por ciento de CaO.

El filtrado se evapora a un volumen aproximado de 150 ml juntando el primer filtrado y el segundo, de la precipitación del Calcio y acidificando el filtrado, se enfría y se le agregan 10 ml de sol. de fosfato-dibásico de amonio -- (250 gm. en un litro de solución) y amoniaco conc. 40 ml., se agita la solución durante 15 minutos y se le deja reposar por lo menos durante 2 horas, después se filtra en papel #42 y se lava con una solución de nitrato de amonio (200 ml de amoniaco + 10 gm de nitrato de amonio diluimos a un litro de agua) de 1 a 10 veces, se retira del estubo y se pasa a un crisol de platino, previamente tarado, donde se calcina durante una hora a 1100°C, se 2., se retira de la mufla y se pasa a un desecador, se enfría y pesa. La diferencia se resta de la de $Mg_2P_2O_7$ por multiplicarlo por 21.42 = = relación molar entre MgO y $Mg_2P_2O_7$ (0.42) dividido por

el peso de muestra y multiplicado por 100) nos da el porcentaje de MgO .

Para la determinación de Fe_2O_3 se pesa un gramo de muestra y se pasa a un vaso de precipitados, donde se le agregan 10 ml de agua y agitando 10 ml de HCl , se calienta la mezcla procurando romper los grumos con ayuda de un agitador de vidrio con la punta aplastada, se le añaden gota a gota $NaCl_2$ hasta decoloración; se deja enfriar y se le añaden 10 ml de $HgCl_2$ solución saturada y 10 ml de H_3PO_4 1:1 se agita durante un minuto y se le agrega una a dos gotas de indicador en solución que es sulfonato de bario de la difenilamina y se titula con dicromato de potasio. Los ml gastados, multiplicados por el factor y por 100 nos da el porcentaje de Fe_2O_3 , este porcentaje se resta al H_2O_3 y se obtiene en esta diferencia el Al_2O_3 el cual se multiplica -- por dos y por 100.

En la determinación de residuo y de SO_3 se pesa un gramo de muestra y se disuelve en 10 ml de agua a la que se le agregan 5 ml de HCl agitando constantemente y procurando romper todos los grumos que se formen, se calienta durante 10 minutos y se filtra por un papel del #40, el filtrado se utiliza para precipitar el $BaCO_3$ y el residuo en el papel se disuelve en 10 ml de $NaOH$ (10 gr por litro) se agita una y media hora y se filtra en un papel filtro #2, el precipitado se lava 10 veces con una solución de nitrato de amonio (2 gr por litro), se pasa a un crisol de platino, previamente tarado y se incinera, calienta, pásalo después a un desecador de donde se pesa. Este, multiplicado por 100 nos da directamente el porcentaje de residuo insoluble.

En el filtrado se precipita, como ya dijimos, el SO_3 , poniéndolo a ebullición y se agregándole, gota a gota, ~~10 ml~~ 10 ml de una solución (100 gr por litro) y dejándola en ebullición durante media hora; se le deja reposar doce horas se filtra y se lava con agua caliente doce veces, y luego se pasa a un crisol de platino, previamente puesto a peso constante y se incinera, calcina a 1100 grados C., se retira del calor y se seca, enfría y pesa. Este por 34.3 (relación molecular del SO_3 a BaSO_4 (0.343) multiplicado por 100 nos da el porcentaje de SO_3 .

Para la pérdida por ignición se toma un gramo de muestra y se le pone en un crisol de Pt previamente puesto a peso constante y se calcina a 1100 grados C durante 25 minutos después de lo cual se pasa a un desecador, se enfría y se pesa. La diferencia entre el peso vacío y con muestra, nos da, al multiplicarlo por 100, el porcentaje de ignición.

DETERMINACION DE CAL LIBRE.

Se utiliza un gramo de muestra, por lo tanto deberá pesarse 1.5 gr. del material, clinker o cemento, se muele pasando todo por la malla 125.

Se sopla en peso el gramo del material y se pasa a un matraz Erlenmeyer y se le adiciona 60 ml de una solución de alcohol-glicerina (1 ml de glicerina se disuelve en 5 ml de alcohol, cuando se está trazando en la determinación de cal libre 100 gr. de cal se disuelve primeramente en glicerina y luego a esta mezcla se le añaden 10 ml de fenoftaleína) en esta forma la muestra se pone a la acción del calor hasta ebullición y se procura que ésta no prolongue por 10 minutos; al cabo de este tiempo se retira la muestra del

calor y se titula con acetato de amonio, (16 gm en un litro de alcohol) hasta que la coloración de la fenoftaleína desaparezca y solo quede un ligero color rosa; se vuelve a poner a ebullición y nuevamente se le adiciona acetato de amonio hasta llegar al punto en que se agote la cal libre, lo cual se reconoce porque ya no aparece coloración rosa.

Los ml gastados, multiplicados por el factor de la solución y por 100 nos dan el porcentaje de cal libre existente en el clinker o cemento.

DETERMINACION DEL FOTOMETRO DE FLAMA DE FURNIN-HEMER

El fotómetro de flama es un instrumento para la determinación rápida de sodio, potasio y otros metales en solución. Está diseñado para medir cuantitativamente la luz emitida por varios metales cuando se atomizan en solución, puestos en un quemador y excitados para la emisión espectral de la flama. Como la intensidad de la luz emitida por cada elemento, depende principalmente de la concentración de sus átomos en la flama, en un momento dado, la medición de ésta que corresponde a determinado elemento ha e posible la determinación cuantitativa del mismo.

Las mediciones se realizan en un tubo quemador de laboratorio que contiene en la cámara superior de la cámara, que hay en la parte superior del panel, un quemador de muestra atomizada dentro de una cámara atómica, en la que se realiza tal y se aplica la base de un quemador especial. Dentro de la cámara, las partículas sólidas de la muestra se expulsan por el extremo superior de la cámara. El líquido se pasa por la abertura de aspiración, en la parte superior, que se encuentra en la parte superior del tubo quemador. El tubo quemador

na y el aire por el tubo de drenado. Las partículas más finas, en forma de neblina, son arrastradas en la corriente de aire hasta el quemador, donde se mezclan con el gas y se queman en la flama.

El quemador está situado directamente atrás del atomizador y la cámara, en la esquina posterior de la derecha del instrumento.

Mediante un reflector de aluminio que tiene la forma de un cono truncado, se quita el calor del instrumento, ya que el primero lo refleja hacia arriba y afuera. El aislamiento adicional y la estabilidad de la flama, están pro-vistos por una chimenea de vidrio, suspendida del reflector que hay alrededor de la flama. Se puede operar el instru-mento sin reflector o chimenea por períodos cortos, y ambos deben quitarse al encender o inyectar la flama.

Entre la ranura de entrada y la caja del monocroma-tor se halla una lengüeta accionada magnéticamente que corta la luz. La frecuencia normal de la lengüeta se ajusta entre 17.5 y 18.5 ciclos por segundo, lo que permite el uso de un sistema de amplificación, electrónico de corriente alterna, cuya señal es positivamente catódica y libre de los gastos de corrientes de saturación, y espacio y fallas de tiro.

El sistema electrónico del fotómetro de flama está dis-ñado a manera que pueda hacer edar dos fun-ciones. Puede usarse como amplificador para medi-ción directa de la intensidad de luz en el fototubo tras de la ranura móvil o buscadora, y puede servir como potencia-metro para medir la relación de intensidad de la luz en di-fer-entes fototubos, con respecto a la del que se usó. Tras la ra-nura mó-vil. En otras palabras, el fotómetro permite medir

la intensidad de la luz producida por el solo elemento que está determinándose, o puede medir la relación de intensidades de luz producidas por el mismo, con respecto a las - del elemento "standard", interno, que se agrega: litio. El instrumento va provisto de una unidad compuesta de doble - fototubo selector que contiene tanto uno rojo como un azul.

La señal del amplificador conectado a los fototubos internos, "standard", se puede hacer variar de 0 a 100 por ciento haciendo girar el control graduado en la escala.

Otras de las características del aparato consisten, por ejemplo, en un rectificador de frecuencia, sensitivo, o la conexión del selector de elemento y longitud de onda en la escala, con la ranura móvil para ajustarse a las - líneas de emisión de los distintos elementos.

Para la determinación de sodio y potasio se utiliza el Fotómetro de Flama de Perkin-Elmer, siguiendo las indicaciones que se dan a continuación:

Tóvese un gramo de material y pásese a un matraz de 150 a 250 ml. de capacidad, disolviéndolo con 10 a 25 ml. de agua destilada y usando un movimiento piratorio y agitando, se añaden de un golpe 5 ml de HCl conc. Diluya inmediatamente a 50 ml y rompa los grumos que se pueden formar con un agitador de vidrio. Póngase a baño de María sobre un plato caliente durante 15 minutos y filtré en un papel filtro m. precipitante en un matraz aforado de 100 ml. Lave el matraz y filtro con agua caliente. Enfrie el contenido del franco a la temperatura del cuarto, diluya a 100 ml. y mezcle la solución perfectamente. En esta forma se tiene la muestra en solución, lista para determinar Na_2O y K_2O en el fotómetro.

DETERMINACION DE Na_2O .

Caliente el aparato y ajuste la flama. Encuentre el punto de mayor deflección para el Na_2O en la escala de longitud de onda por medio de la solución libre de calcio (Sol. No. 7) y coloque el relector de banda en este punto.

Después, con uno alternado de la solución libre de alcali (Sol. No. 0) y la Sol. de 100 ppm. ajuste el punto 0 y el punto 100.

En seguida pase la solución problema a través del atomizador y anote su lectura en la escala. Seleccione la solución "standard" cercana a la del problema en contenido de Na_2O y observe la lectura en la escala. Este valor no debe tener una diferencia mayor de una división en la escala de medición, con respecto a la lectura obtenida durante la normalización del aparato.

DETERMINACION DE K_2O .

Se determina el K_2O directamente y de acuerdo con lo indicado para el Na_2O , excepto para la localización de la banda relectora que debe colocarse en el punto en donde se encuentre la mayor deflección, con la solución "standard" libre de calcio. (Sol. No. 7).

ANALISIS DE MATERIAS PRIMAS BARRO, CALIZA Y CRUDO.

Fusión. - Se funden en un crisol de platino 0.5 gm. de la sustancia problema, con 5 grmos de carbonato sódico. La sustancia y el fundente deben estar íntimamente mezclados y encima se espolvorea un poco de carbonato sódico. El crisol tapado, se calienta al principio en flama reducida para eliminar la humedad, y después se va elevando gradualmente la temperatura, hasta el máximo, con un mechero de --

Bunsen. Cuando la masa entra en fusión tranquila y no se desprende más anhídrido carbónico, la fusión es completa y ha de prolongarse unos 25 minutos. Se retira el crisol del fuego y se deja enfriar un poco al aire libre, se lanza un chorro de agua o se le sienta en agua fría. Cuando el crisol no silbe al recibir el chorro, se la pasa a una cápsula de porcelana donde se le añaden HCl y agua caliente, en cantidad suficiente para cubrir la masa fundida. Mediante calentamiento se extrae la pastilla de la masa fundida, disolviéndola, se calienta y se lleva a sequedad. Esta operación se hace durar hasta que ya no se desprenda HCl. Después se le añade HCl y agua caliente suficiente, procurando bajar todo el material de las paredes de la cápsula; se le lleva entonces a ebullición y se filtra a través de un papel #41. Se lava el precipitado con agua caliente y el filtrado se vuelve a colocar en la cápsula, repitiendo la operación anterior. En esta forma se extrae por duplicado el contenido de sílice; el precipitado se pasa a un crisol de platino -- previamente tarado, se incinera y calcina a 1100 grados C., durante una hora, después se le retira del calor, se enfría y se pesa. La diferencia entre el peso del crisol vacío y con muestra, multiplicada por 100 nos dará el porcentaje de sílice en el problema.

El filtrado de la segunda extracción se somete al mismo procedimiento descrito para análisis de Sílice o Cemento - Portland.

TERMINACION DE ALCALIS EN BARRO, CALIZA Y CRUDO.

Método de J. Lawrence Smith.

FUNDAMENTO: Se calienta la muestra problema con una mezcla de una parte de cloruro amónico y 8 partes de carbonato cálcico. De este modo los álcalis se transforman en cloruros y los otros metales quedan en su mayoría en forma de óxidos con algo de silicato y aluminato; la sílice se transforma en silicato cálcico.

El carbonato cálcico usado para esta fusión debe tener contenido bajo de álcalis.

Los cloruros juntamente con el de calcio en exceso se separan, tratando el producto con agua. Los otros componentes quedan sin disolver.

En un crisol de ágata se trituran 0.5 gr. de la muestra problema con una cantidad igual de cloruro de amonio; se agregan 3 gramos de carbonato de calcio y se mezclan íntimamente. La mezcla se pasa a un crisol de platino de forma especial, llamado de Lawrence Smith. El residuo del mortero se recoge con un grano de carbonato cálcico y se pasa al crisol ya mencionada.

El crisol tapado se coloca en posición inclinada y se calienta poco a poco, con llama pequeña, hasta que cese el desprendimiento de amoníaco, lo cual se comprueba acercando al crisol un frasco con HCl , por la formación de NH_4Cl . Esto se lleva a cabo en uno o dos minutos aproximadamente. Es de hacerse notar que durante esta parte de la operación, la temperatura se deberá mantener lo más baja posible para evitar el desprendimiento de cloruro amónico. Este se descompone en amoníaco y ácido clorhídrico por la acción del calor y el ácido reacciona con el carbonato cálcico que forma cloruro cálcico.

Poco a poco se va elevando la temperatura hasta que

por último, las tres cuartas partes del crisol estén al rojo oscuro y se mantiene esta temperatura durante una hora.

Se deja enfriar el crisol y la torta se saca golpeando con suavidad el crisol invertido. Si así no se desprende el contenido del crisol, se deja en digestión unos minutos con agua, con lo que se ablanda la torta y puede trasladarse a un vaso de precipitados de 100 ml. de capacidad, lavando el crisol con agua. Se calienta hasta que toda la masa se desbarate y se le filtra en un papel #2, recibiendo el filtrado a un matraz aforado de 100 ml. Se lava el precipitado con agua caliente y se afora el matraz con una o dos gotas de HCl concentrada. Se enfría el matraz, se agita y en esta forma se tiene la muestra lista para determinar álcalis mediante el F.ómetro de Flama de Perkin-Elmer, siguiendo las indicaciones dadas para el caso de sodio y potasio en clínker o cemento Portland.

REFERENCIAS.

.....

- 1 A. S. T. M. - Standards on Cement Specifications
Chemical Analysis, Physical Tests, 15th. Edition Dec.
1960.
- 2 Instruction Manual Flame Photometer Model 52-C.
The Perkin Elmer Corporation, Norwalk, Conn. U.S.A.
Copyright 1952. Description Page 20. Procedure for
sample analysis Page 31.
3. H. T. Hall.- Química Analítica. Analisis Cuantita-
tivo. Tomo II, Copyright 1949, by Uteha. Printed in
Mexico

INTERPRETACION DE RESULTADOS

Una vez expuesto lo anterior podemos considerar los resultados obtenidos en el presente trabajo; los que pueden describirse en una forma sencilla como sigue:

Partiendo de los análisis de los materiales:

Barro y Caliza

Crudo

Clinker

Considerando en especial los del Crudo y el Clinker, se tiene:

Al meter a cocción las materias primas, Barro y Caliza (Crudo) son expulsados los elementos volátiles y de modo especial el anhídrido carbónico de la piedra caliza y el agua de hidratación de la arcilla, con lo cual se produce una pérdida en peso que se engloba en la pérdida por ignición efectuada al analizar estos materiales, por lo que se considerará un factor de conversión para obtener los resultados sobre base calcinada que es la forma que nos interesa; por lo tanto se tienen:

Tomando los datos de la página 47 para el crudo y para el clinker:

Crudo.-

| Ignición | Na ₂ O | K ₂ O |
|----------|-------------------|------------------|
| 34.73 | 0.44 | 0.39 |

El factor de conversión que debemos emplear está dado por la siguiente fórmula: $100 - \text{ignición} = \text{no volátiles}$.

$100 / 100 - \text{Ignición} = \text{Factor de conversión}$.

$100 / 100 - 34.73 = 1.5571$

Clinker.-

| Ignición | Na ₂ O | K ₂ O |
|--------------------|-------------------|------------------|
| Como Teóricamente. | 0.96 | 0.37 |

Estos datos son los obtenidos prácticamente mediante el Potómetro de Flama de Parkin-Elsner; pero si usamos nuestro factor de conversión y multiplicamos el contenido de álcalis en el crudo, obtendremos el contenido teórico en un clinker, por lo que se tiene:

$$1.5321 \times 0.56 = 0.67$$

$$1.5321 \times 0.37 = 0.60$$

Comparando con los datos del clinker se notará que hay una diferencia bien clara,

$$\text{Na}_2\text{O del clinker} = 0.56$$

$$\text{Na}_2\text{O del crudo corregido} = 0.67$$

$$\text{K}_2\text{O del clinker} = 0.37$$

$$\text{K}_2\text{O del crudo corregido} = 0.60$$

Al comparar estos resultados se ve que: El Na_2O en el clinker tiene un valor de 0.56 y teóricamente debería ser de 0.67, por consiguiente, se ha volatilizado 0.11, calculando el porcentaje que se ha volatilizado se tiene que es, para el caso del Na_2O , de 16.41%.

Ahora, en el caso del K_2O se tiene que el clinker tiene un valor de 0.37 y el crudo tiene un valor de 0.60; por consiguiente se ha volatilizado la diferencia que es de 0.23 calculando el porcentaje volatilizado, monta a 37.33%.

Siendo entonces, ya con el porcentaje que se volatiliza para los casos en cuestión, los cuales podemos resumir en la siguiente forma:

| | | | |
|---------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------------|
| Crudo P. Instalado. | Na_2O | K_2O | |
| | 1.5321 | 1.5321 | Factor=100/100-34.73=1.5321 |
| Clinker teórico: | Na_2O | K_2O | |
| | 0.67 | 0.60 | |
| Clinker real | 0.56 | 0.37 | |

Las diferencias que se pueden apreciar son:

| | |
|-------------------|------------------|
| Na ₂ O | K ₂ O |
| 0.11 | 0.24 |

Porcentaje volatilizado:

| | |
|-------------------|------------------|
| Na ₂ O | K ₂ O |
| 16.41% | 39.34% |

Para el siguiente caso:

| | | | |
|-------|----------------------|-------------------|------------------|
| Crudo | Pérdida por Ignición | Na ₂ O | K ₂ O |
| | 34.40 | 0.37 | 0.39 |

Factor de conversión:

$$100/100-34.40 = 1.5243$$

| | | |
|------------------|-------------------|------------------|
| Clinker teórico: | Na ₂ O | K ₂ O |
| | .56 | 0.59 |

| | | |
|---------------|------|------|
| Clinker Real: | 0.57 | 0.32 |
|---------------|------|------|

La diferencia que se no es

| | | |
|--|-------------------|------------------|
| | Na ₂ O | K ₂ O |
| | 0.01 | 0.27 |

Porcentaje volatilizado

| | | |
|--|-------------------|------------------|
| | Na ₂ O | K ₂ O |
| | 0.0 | 45.74% |

Para el siguiente caso es:

| | | | |
|--------|----------------------|-------------------|------------------|
| Crudo: | Pérdida por Ignición | Na ₂ O | K ₂ O |
| | 34.56 | 0.29 | 0.46 |

Factor de conversión:

$$100/100 - 34.56 = 1.5231$$

| | | |
|------------------|-------------------|------------------|
| Clinker teórico: | Na ₂ O | K ₂ O |
| | 0.44 | 0.70 |

| | | |
|--------------|-------------------|------------------|
| Clinker Real | Na ₂ O | K ₂ O |
| | 0.68 | 0.32 |

La diferencia en este caso es solo para el K_2O puesto que el Na_2O aparece aumentado; esto probablemente se debe a que el material tiene material de retorno del horno #2, lo cual hace que el contenido en óxido de sodio aumentase en lugar de disminuir.

La cantidad de K_2O en el clinker real es de 0.32 y el contenido teórico debería ser de 0.70, por consiguiente, el porcentaje volatilizado es de: 54.29%.

Como puede apreciarse, la pérdida de óxidos de sodio y potasio (álcalis) que se volatilizan en los tres hornos que posee la planta de Cementos Mixtos S. A. varía desde: 38.33% hasta 54.29, en el caso del K_2O , ya que el Na_2O varía muy poco.

La interpretación de estos resultados se refiere única y exclusivamente a los casos de muestras promedio y sin tomar en cuenta la temperatura de operación.

A continuación podemos considerar los análisis de materiales en el caso de un solo horno, como se llevó a cabo la prueba en el Horno #3 de la fábrica antes mencionada.

Con ayuda de los resultados obtenidos en la página # 47 de este trabajo, podemos iniciar nuestra consideración:

Es conveniente hacer notar que para tomar en cuenta -- los cambios que sufren las materias primas al someterlas a la calcinación y obtener el clinker, podemos considerar la composición de los componentes potenciales del mismo; por lo tanto, tomaremos como base el C₃S (Silicato tricálcico).

Iniciaremos nuestro estudio con la composición de uno de los crudos obtenidos por el análisis químico:

| SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO | MgO | SO_3 | Na_2O | K_2O | Igni. No D. | Total |
|---------|-----------|-----------|-------|-------|--------|---------|--------|-------------|--------|
| 13.39 | 4.29 | 1.09 | 44.55 | 1.88 | 0.24 | .44 | .39 | 34.23 | 100.00 |

Tenemos que la composición del clinker real es:

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | Igni. R | Ins. Total |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|---------|------------|
| 22.59 | 6.18 | 1.67 | 66.23 | 1.11 | .37 | .56 | .37 | .83 | 0.09 |

Partiremos de la conclusión a la que ya anteriormente se hizo mención, en decir, el crudo al entrar al horno para convertirse en clinker, sufre un gran cambio, perdiendo aproximadamente una tercera parte de su peso, por lo tanto, tendremos que usar el factor de conversión de base no calcinada a base calcinada; para ello se tiene que la pérdida por ignición del crudo es de 34.73 por lo tanto el factor será: $100/100 - 34.73 = 1.5321$ y la composición del clinker teórico será:

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | Igni. No R. | Total |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|-------------|-------|
| 20.51 | 4.52 | 1.47 | 44.26 | 1.35 | .37 | .62 | .60 | -- | 1.20 |

Teniendo en consideración la composición de las materias primas para calcular el crudo:

Barros:

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | Igni. No R. | Total |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-----------------|-------------------|------------------|-------------|-------|
| 57.67 | 18.52 | 4.41 | 7.79 | 1.85 | .44 | 2.36 | 0.63 | 6.09 | .40 |

Considerando el barro sobre base calcinada se tiene:

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | Igni. No R. | Total |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-----------------|-------------------|------------------|-------------|-------|
| 62.77 | 19.76 | 4.91 | 8.51 | 1.77 | 0.67 | 2.51 | 0.67 | -- | .83 |

Caliza

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | Igni. No R. | Total |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-----|-----------------|-------------------|------------------|-------------|-------|
| 4.38 | 1.20 | .49 | 92.53 | .53 | .19 | .03 | .19 | 40.53 | .11 |

Considerando la caliza sobre base calcinada se tiene:

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | Igni. No R. | Total |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-----|-----------------|-------------------|------------------|-------------|-------|
| 7.36 | 2.07 | 0.82 | 98.63 | .9 | .33 | .05 | .33 | --- | .18 |

Para controlar la composición del crudo tendremos que controlar el contenido total de sulfato, ya que controla la resistencia del material al momento de usar el H₂S (Sulfato-trisulfato):

para lo cual usaremos la fórmula de Bogue:-

$$C_3S = (4.07 \times \%CaO) - (7.60 \times \%SiO_2) - (6.72 \times \%Al_2O_3) \\ - (1.43 \times \%Fe_2O_3) - (2.85 \times \%SO_3)$$

Primero calcularemos el clinker libre de Ignición, como si el crudo se convirtiera en su totalidad en base calcinada.

Clinker Real:

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | Igni.No | D.Total |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|---------|---------|
| 22.78 | 6.23 | 1.68 | 66.78 | 1.12 | .37 | .56 | .37 | --- | .11 |

Esta composición del clinker se obtiene multiplicando la composición obtenida por análisis por el factor:

100/100 = .83 = 1.0083; y ahora aplicando la fórmula para obtener el C₃S se tiene: usando los datos sobre base calcinada tanto para el clinker como para la caliza y el barro:

| | | | |
|-------------------------------|---|---|--------|
| C ₃ S del barro | - | - | 568.36 |
| C ₃ S de la caliza | - | | 286.69 |
| C ₃ S del clinker | - | | 53.10 |

Se puede hacer una consideración muy práctica usando una fórmula especial para este tipo de mezclas:

| | | | | | |
|----------|---------------|---------------|---------------|--------|---------------|
| - 568.36 | 286.69 | 27.31% | 29.07 | Partes | 19.23% |
| | 53.10 | | | | |
| 286.69 | <u>621.46</u> | <u>72.60%</u> | <u>122.02</u> | Partes | <u>80.77%</u> |
| | 55.35 | 100.00 | 151.09 | | 100.00 |

Restándole a cada uno de los silicatos-triácidos de la caliza y el barro el C₃S del clinker, y sumando los C₃S resultantes relacionando a 100%, y después considerando las partes que tienen que emplearse de barro y caliza para obtener el clinker con un C₃S de 53.10; y nuevamente relacionando a 100% se obtiene de esta manera el porcentaje en que se mezclan barro y caliza para obtener el producto deseado.

En esta forma se obtiene un producto (crudo) que designaremos por crudo alterado porque, como es natural, para calcular hay que multiplicar los porcentos obtenidos, por la composición del barro y la caliza sobre base no calcinada y así se obtiene:

$$\text{Barro} \times 19.23 + \text{Caliza} \times 80.77 = \text{Crudo alterado.}$$

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Ign. | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ |
|--------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-----|-------|-------------------|------------------|-----------------|
| Caliza | 3.52 | 0.97 | .40 | 42.43 | .43 | 32.73 | .02 | .15 | .16 |
| Barro | 10.97 | 3.57 | .88 | 1.54 | .35 | 1.17 | .45 | .12 | .08 |
| | 14.49 | 4.54 | 1.28 | 43.97 | .78 | 33.90 | .47 | .37 | .24 |

A partir de este crudo, calculamos el clinker que también llamaremos alterado, usando para ello un factor de conversión:

$$\text{Factor} = 100/100 - 33.90 = 1.5128$$

Clinker Alterado:

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | Nd | Total |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------------------|------------------|-----------------|----|-------|
| 21.92 | 6.87 | 1.94 | 66.52 | 1.18 | .71 | .56 | .36 | | |

Ahora vamos a poner los datos obtenidos del clinker real, el clinker teórico y el clinker alterado, para apreciar los cambios en la composición:

En la columna No.1 está el clinker teórico, obtenido a partir del crudo real; en la No.2 el clinker real obtenido en los análisis y en la No.3 el clinker adulterado:

| | No.1 | No.2 | No.3 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 21.92 | 22.59 | 22.70 |
| Al ₂ O ₃ | 6.86 | 6.18 | 6.21 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.93 | 1.67 | 1.68 |
| CaO | 66.39 | 66.23 | 66.55 |
| MgO | 1.18 | 1.11 | 1.12 |
| Ign. | - - | .49 | - - |
| SO ₃ | .36 | .37 | .37 |

| | | | |
|---------|---------------|---------------|---------------|
| Alcalis | 1.27 | .93 | 1.27 |
| Nd | .09 | .09 | .10 |
| | <u>100.00</u> | <u>100.00</u> | <u>100.00</u> |

Observando los tres clinkerés, se aprecia que el crudo entra al horno tan finamente molido que sufre un cambio del tipo a que el polvo fino se va por la chimenea y deja en su lugar material grueso, probablemente sílice del barro, y por esta razón el clinker real sale adulterado y no concuerda con el clinker teórico obtenido a partir del crudo real.

El clinker No.3 se ha calculado libre de ignición, considerando los álcalis sin volatilizarse, por lo que coincide con los valores del clinker No.1. El clinker No.2 se presenta con los álcalis volatilizados y la diferencia entre los álcalis en el No.1 y el No.2, nos muestra el porcentaje álcalis volatilizados que es igual a 26.77.

En el caso de la ignición hemos descompuesto el valor .33 en .49 y .34, siendo éste último el valor que corresponde a los álcalis volatilizados, mientras que .49 representa realmente la ignición. Para calcular el clinker adulterado se utilizó un factor igual a $100/100 - .49$. Al multiplicar este factor por cada uno de los valores del clinker No.2, obtenemos el clinker No.3. Por otra parte, la ignición en el caso del crudo no concuerda con el valor real de calcio en el clinker debido a que probablemente el calcio en la muestra no proviene totalmente de carbonatos, sino que también de silicatos.

Inicialmente calculamos los porcentajes que se utilizan de Barro y Caliza para formar el crudo; aunque estos no están de acuerdo con los usados en la práctica, debido a que las básculas empleadas en producción no son tan exactas como debían serlo.

Las bandas que llevan barro y caliza traen, a veces, material sin triturar y por consiguiente se atorán, dando lugar a que en un momento dado entre a la tolva de alimentación del molino únicamente uno de los dos, ya sea barro o caliza, originando variaciones en los porcentajes.

En cuanto al contenido de álcalis, podemos hacer un cuadro con todos los datos obtenidos de las muestras tomadas cada cierto tiempo, y además, podemos calcular el porcentaje de álcalis que se volatilizan en el horno #3, en la planta de Cementos Mircoac S. A.

En las muestras tomadas en el horno #3, para tener una clara expresión de lo que sucede con los álcalis, podemos resumir los datos obtenidos; tomando en cuenta los valores calculados a partir del crudo y por medio del factor de conversión se obtiene el contenido de álcalis en el clinker teórico, base calcinada. Al comparar los valores de álcalis entre el clinker teórico y el clinker real se obtiene la diferencia que corresponde a la cantidad de álcalis volatilizados:

| Muestra de crudo #1. | Pérdida por ignición | Na ₂ O | K ₂ O | Factor de conversión |
|---|----------------------|-------------------|------------------|----------------------|
| | 34.57 | .26 | .42 | 1.5166 |
| Clinker teórico, base calcinada | | .55 | .64 | |
| Clinker Real | | .54 | .24 | |
| Diferencia | | .01 | .40 | |
| Porcentaje de K ₂ O volatilizado | | | 62.50 | |

| Muestra de crudo #2. | Pérdida por ignición | Na ₂ O | K ₂ O | Factor de conversión. |
|---------------------------------|----------------------|-------------------|------------------|-----------------------|
| | 34.16 | .30 | .40 | 1.5197 |
| Clinker teórico, base calcinada | | .40 | .41 | |
| Clinker real | | .40 | .29 | |
| Diferencia | | .00 | .12 | |

Porcentaje de K_2O volatilizado 52.46%

| Muestra de crudo #3 | Pérdida por Ignición | Na_2O | K_2O | Factor de conversión. |
|-----------------------------------|----------------------|---------|--------|-----------------------|
| | 34.23 | .34 | .40 | 1.5204 |
| Clinker teorico, base calcinada | | .52 | .61 | |
| Clinker real | | .55 | .25 | |
| Diferencia | | .03 | .36 | |
| Porcentaje de K_2O volatilizado | | 59.01 | | |

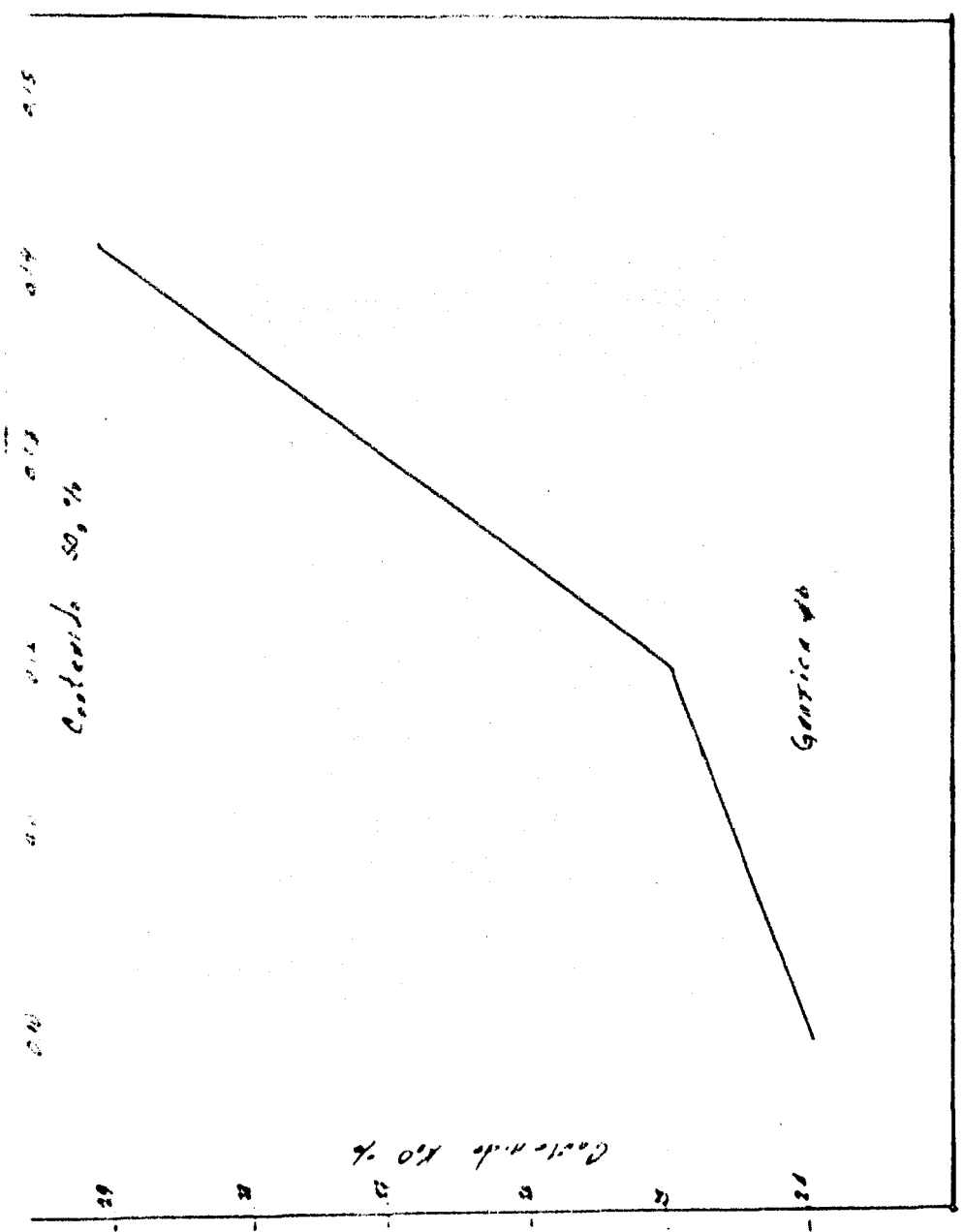
| Muestra de crudo #4 | Pérdida por Ignición | Na_2O | K_2O | Factor de conversión. |
|-----------------------------------|----------------------|---------|--------|-----------------------|
| | 34.69 | .40 | .38 | 1.5242 |
| Clinker teorico, base calcinada | | .61 | .58 | |
| Clinker real | | .57 | .29 | |
| Diferencia | | .04 | .29 | |
| Porcentaje de K_2O volatilizado | | 50.00% | | |

| Muestra de crudo #5 | Pérdida por Ignición | Na_2O | K_2O | Factor de conversión |
|-----------------------------------|----------------------|---------|--------|----------------------|
| | 34.78 | .30 | .40 | 1.5335 |
| Clinker teorico, base calcinada | | .46 | .61 | |
| Clinker real | | .55 | .27 | |
| Porcentaje de K_2O volatilizado | | 36.55% | | |

| Muestra de crudo #6 | Pérdida por Ignición | Na_2O | K_2O | Factor de conversión. |
|-----------------------------------|----------------------|---------|--------|-----------------------|
| | 34.16 | .36 | .42 | 1.5211 |
| Clinker teorico, base calcinada | | .55 | .65 | |
| Clinker real | | .51 | .21 | |
| Diferencia | | .04 | .44 | |
| Porcentaje de K_2O volatilizado | | 67.00% | | |

Facilmente se puede observar en esta tabla que de los
 los 6 clinkers, presentados como el de potencia se volatiliza un
 porcentaje que al factor de conversión.

liza; en cambio en el de Na (sodio) en los casos 2,5 y 6, se presenta un caso contrario a lo esperado, y tal parece que el material se enriquece en este óxido posiblemente se debe a que haya sido recirculado el material que entró en el horno. inicialmente.



0.10

0.2

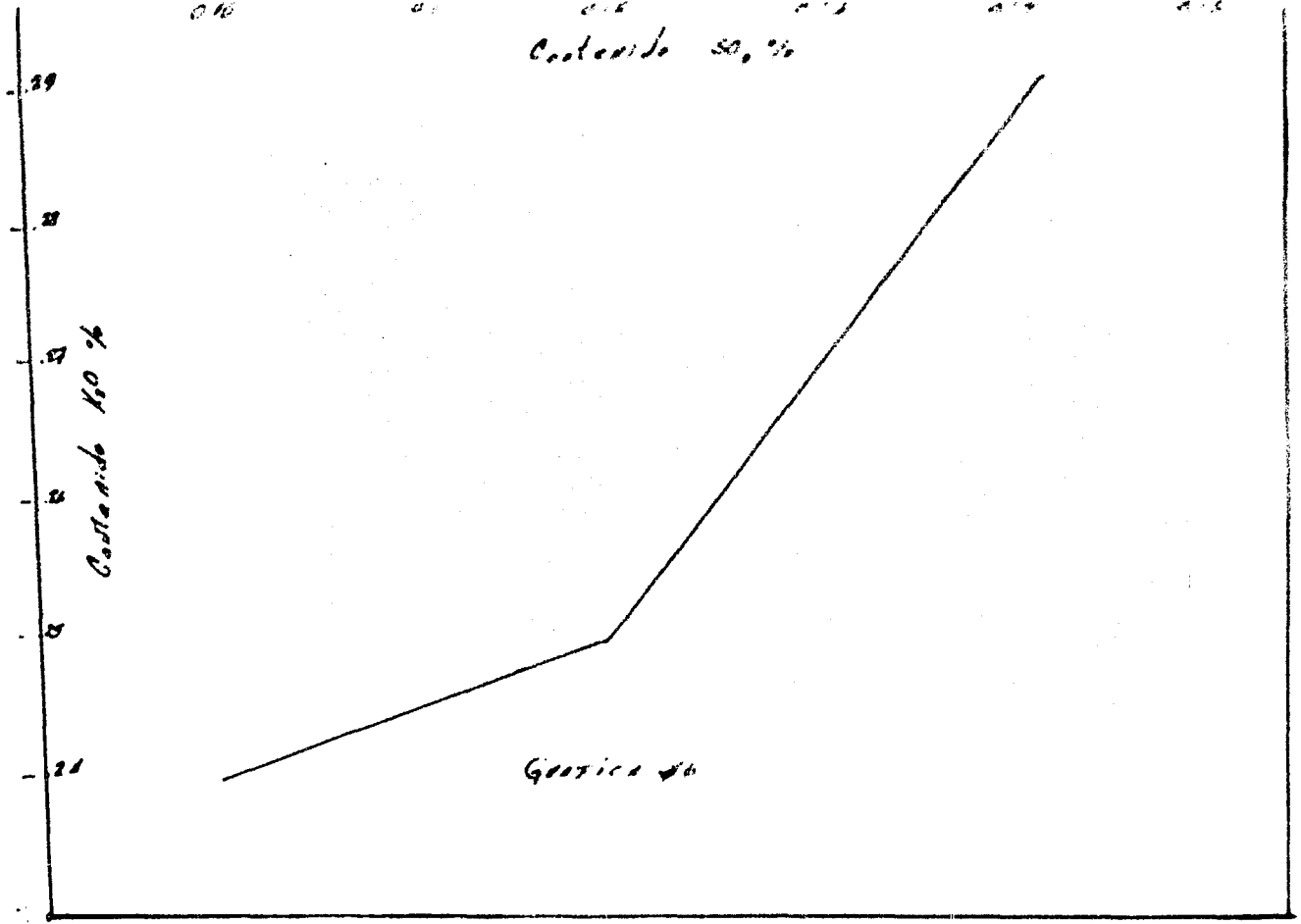
0.3

0.4

0.5

0.6

Costenide 50, %



Costenide 50

C O N C L U S I O N E S .

Del estudio hecho del contenido de álcalis en el clinker y de la transformación que sufre el crudo (barro y caliza) al someterlo a la acción del calor, se concluye lo siguiente:

1.- Los álcalis se volatilizan en el horno a que se alimenta el crudo y se lleva a cabo una selección de materiales. Esto queda demostrado por virtud de la composición del clinker alterado que se obtiene.

2.- Según los datos de la Tabla #4, obtenidos por el análisis de muestras de materiales alimentados a los hornos #2 y #3, en Cementos Mixcos, S. A. el porcentaje de óxido de potasio (K_2O) que se volatiliza es de 54.25%.

3.- De acuerdo con los resultados que se muestran en la Tabla #5 el 67.6% del óxido de potasio se volatiliza en el horno #3.

4.- Al comparar los valores de SiO_2 , Al_2O_3 y CaO en el clinker teórico, calculados a partir del análisis del crudo, con los del clinker real se aprecia una marcada diferencia, que se supone es debida a una selección de materiales que ocurre en el horno, como resultante del desprendimiento de --olve fino, con alto contenido de calcio, que sale por la chimenea, lo cual origina un enriquecimiento de SiO_2 en el clinker.

5.- De los datos proporcionados por las Tablas #4 y #5, en lo que se refiere al Na_2O , se puede formular la siguiente hipótesis: que, aparentemente, el Na_2O no se volatiliza por

aplicación de calor. Hecho que puede tener por origen el que el horno #2 está provisto de un precalcinador y los gases que llevan los álcalis se encuentran, en el camino, con material que los engloba y los mete nuevamente al clinker.

6.- La pérdida por ignición en el caso del crudo, no concuerda con el valor real de calcio en el clinker, debido a que posiblemente el calcio en la caliza no proviene totalmente de carbonatos sino también de silicatos.

7.- De la gráfica #6 que muestra el contenido de K_2O y SO_3 en el clinker se puede apreciar que al aumentar este 61 tipo aumenta la formación de sulfato de potasio.

B I B L I O G R A P I A .

- MEADE R. K.- PORTLAND CEMENT. THE CHEMICAL PUBLISHING COMPANY. EASTON, PA. THIRD EDITION 1926.
- BOGUE H. R.- THE CHEMISTRY OF PORTLAND CEMENT.- REINHOLD PUBLISHING CORPORATION . NEW YORK.
- CRADDOCK & Q. L. WATSON.- CEMENT CHEMISTS AND WORK'S MANAGER'S HANDBOOK CONCRETE PUBLICATIONS LTD. LONDON.- FIRST EDITION 1940.
- PROCEEDINGS OF CONFERENCE FOR DISCUSSION OF PROBLEMS RELATED TO "ALKALIES IN CEMENT" BY THE BUREAU OF RECLAMATION ENGINEERS. DENVER COLORADO. FEBRUARY 14-15 1941.
- LABAHAN G.- PRONTUARIO DEL CEMENTO.- EDICIONES PALESTRA ESPAÑA.
- DAVIS A. C.- PORTLAND CEMENT. CONCRETE PUBLICATIONS LTD. SECOND EDITION 1948. LONDON.
- KENNEDY AND BLANKS.- THE TECHNOLOGY OF CEMENT AND CONCRETE 1955.
- PROCEEDING OF THE THIRD INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT AND CONCRETE ASSO - CIATION. 52 GROSVENOR GARDENS. LONDON. S. W. 8L. MCMLIV.
- A.S.T.M.- STANDARDS ON CEMENT SPECIFICATIONS CHEMICAL ANALYSIS. PHYSICAL TESTS. 15TH. EDITION DECEMBER 1960.
- WILLIAM T. HALL.- QUIMICA ANALITICA.- TOMO II. ANALISIS CUANTITATIVO. COPYRIGHT 1949 BY UTEHA. PRINTED IN MEXICO.