

EMPLEO DE ESCORIAS DE ALTO HORNO COMO CRUDO EN LA OBTENCION DE CEMENTO Y MODIFICACION DE SUS FASES POR EFECTO DEL MANGANESO. REACCIONES DE HIDRATACION

(USE OF BLAST-FURNACE SLAG AS RAW MIX IN THE OBTAINING OF CEMENT AND THE MODIFICATION OF ITS PHASES WITH MANGANESE. HYDRATION REACTIONS)

Francisca Puertas Maroto,
Dra. Ciencias Químicas - IETcc/CSIC

Director de Tesis
Tomás Vázquez Moreno,
Investigador Científico - IETcc/CSIC

616-4

RESUMEN

Se ha estudiado el comportamiento reactivo y la aptitud a la cocción de crudos fabricados con escorias cristalizadas de alto horno, caliza y Fe_2O_3 al ser sometidos a distintos tratamientos térmicos. Se ha comprobado que a temperaturas superiores a 1350 °C, la reactividad de dichos crudos es buena, generándose los minerales tradicionales del clinker del cemento portland. Además, se ha demostrado que la aptitud a la cocción de los crudos fabricados con escorias cristalizadas de alto horno es muy superior al de los crudos tradicionales elaborados con caliza, arcilla y modificadores de módulos.

Se ha establecido el efecto que ejerce el manganeso sobre el proceso de clinkerización. La presencia de elevados contenidos en Mn provoca una alteración importante en la composición mineralógica de los clinker obtenidos. Por otra parte, se ha determinado, también, el límite de solubilidad sólida del manganeso en las fases C_3S , C_2S , C_3A , C_2F y C_4AF ; proponiéndose unas fórmulas de solubilidad en las que se concretan los estados de oxidación del manganeso.

Finalmente, se ha llevado a cabo un estudio sobre el proceso de hidratación de los cementos obtenidos a partir de crudos fabricados con escorias cristalizadas de alto horno, así como de aquellos que además tienen elevados contenidos en Mn. Se ha demostrado que los primeros experimentan una hidratación, a primeras edades, idéntica a la que sufre un cemento portland tradicional (P-450); mientras que los que tienen elevados contenidos en Mn desarrollan a mayor velocidad una fase tipo ettringita.

SUMMARY

A study of the reactive behaviour and suitability for cooking of raw mixes made with crystallized blast-furnace slag, limestone and Fe_2O_3 after being submitted to various thermal treatments. The reactivity of said raw mixes was shown to be good at temperatures superior to 1,350 °C, producing traditional clinker materials of Portland cement. In addition, the suitability for cooking of raw mixes made with crystallized blast-furnace slag was shown to be far superior to traditional ones elaborated with limestone, clay and modulus modifiers.

The effect of manganese on the clinkerization process was determined. The presence of an elevated Mn content causes an important alteration of the mineralogical composition of the clinker obtained. In addition, the solid solubility limit of manganese in the C_3S , C_2S , C_3A , C_2F , and C_4AF phases was established, while solubility formulae are proposed in which the oxidation states of manganese formulae are established.

Finally, a study was carried out on the hydration process of cements obtained from raw mixes made with crystallized blast-furnace slag as well as on those which also have a high manganese content. It was found that the former undergo a hydration in the early stages similar to that of traditional Portland cement (P-450). The latter, those with a high Mn content, develop an ettringite phase more quickly.

* Esta Tesis, leída en la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid, en junio de 1987, obtuvo la calificación de Apto "Cum Laude".

INTRODUCCION: Objetivos y Método

La industria del cemento en España es la tercera en consumo de energía para uso industrial, detrás de las industrias químicas y siderúrgicas. En un proceso de producción moderno, por vía seca, el clinker se fabrica con un gasto energético aproximado a las 900 Kcal/kg, que supone un 80-90 % del consumo total en la fabricación del cemento. Es por ello que las investigaciones dirigidas a conseguir clinker con bajo consumo energético son de gran interés y actualidad.

Una línea de investigación orientada en este sentido es el aprovechamiento de ciertos subproductos industriales como las escorias de alto horno, que contienen en su composición química todos los componentes habituales del clinker del cemento portland. El contenido aproximado en CaO, en estas escorias, es de un 30-40 %, que en una dosificación adecuada de un crudo, puede suponer un 25-30 % de todo el CaO necesario para que transcurran las reacciones de formación de los minerales del clinker. Esto implica un evidente ahorro de energía, ya que en el proceso de clinkerización, la etapa debida a la descomposición de las calizas requiere un gasto de 427,2 Kcal/kg, que supone entre un 45-50 % del costo energético global del proceso.

La producción de escorias de alto horno en España es aproximadamente de 5,4 millones de toneladas/año. La granulación de la escoria es un proceso que requiere un coste energético importante, así como de unas instalaciones específicas; estos factores influyen para que un 60-70 % de toda la escoria producida anualmente se encuentre en forma cristalizada, y sólo se granule aquella que es solicitada por terceras empresas.

Es evidente el interés económico y ecológico del Sector Siderúrgico, en encontrar un aprovechamiento a estas escorias cristalizadas que en la mayoría de las ocasiones, están depositadas en zonas próximas a los altos hornos, generando un deterioro apreciable de zonas naturales de gran belleza.

Las escorias de alto horno son materiales que pueden llevar en su composición química una gran variedad de componentes minoritarios, tales como TiO₂, S, álcalis, óxidos de manganeso, etcétera.

Es conocido que los componentes minoritarios influyen de manera destacada sobre el proceso de clinkerización, e incluso sobre la composición mineralógica de los clinker obtenidos.

De todos los componentes minoritarios que pueden estar presentes en las escorias de alto horno, son los óxidos de manganeso los que pueden encontrarse en mayor proporción (incluso hasta un 5 %); y cuyo efecto sobre el proceso de clinkerización es más desconocido. Es conveniente, por tanto, evaluar el efecto que el manganeso produce sobre la cocción de crudos elaborados con este tipo de escorias, y el comportamiento hidráulico de los cementos generados.

Según estos criterios, los objetivos fundamentales planteados en esta Tesis son:

1. Conocer la reactividad y aptitud a la cocción de crudos elaborados con escorias cristalizadas de alto horno.
2. Determinar el efecto que el manganeso ejerce sobre el proceso de clinkerización, cuantificando la influencia de este elemento sobre cada uno de los minerales del clinker.
3. Evaluar el proceso de hidratación de los cementos obtenidos a partir de crudos fabricados con escorias cristalizadas de alto horno, así como de aquéllos producidos a partir de crudos que contienen dichas escorias y elevados contenidos en manganeso.

Para alcanzar estos objetivos se han realizado los siguientes estudios:

— Caracterización completa de las escorias granuladas y cristalizadas procedentes de los altos hornos españoles.

— Se siguió la evolución de crudos preparados con caliza, escoria y Fe₂O₃, cuando eran sometidos a distintos tratamientos térmicos. En dichos crudos, tanto la caliza como la escoria se encontraban en unas fracciones granulométricas definidas.

— Se observó la modificación que experimentaba dicha evolución cuando se adicionaban proporciones determinadas de manganeso. Para clarificar estas alteraciones se prepararon mezclas sintéticas de los minerales tradicionales del clinker a los que adicionaba o sustituía unas cantidades determinadas de manganeso.

— Finalmente, algunos de los cementos obtenidos fueron sometidos a un proceso de hidratación, realizando un seguimiento del mismo durante las primeras 72 horas.

La determinación de las etapas por las que transcurren todas las reacciones fue seguida a

través de difracción de rayos X, espectroscopía IR, microscopía óptica de reflexión, microanálisis por energía dispersiva, etcétera.

Conclusiones

De los resultados obtenidos se ha demostrado la validez de las escorias cristalizadas de alto horno como materia prima en un crudo. La reactividad de dichos crudos presenta algunas características especiales:

— A temperaturas inferiores a 1300 °C, y cuando los granos de la escoria son superiores a 45 μm , permanece sin reaccionar la gelenita (C_2AS), que es un componente mineralógico de la escoria. Este cierto retraso en las reacciones en estado sólido esta motivado, fundamentalmente, por el carácter básico de la escoria.

— A temperaturas superiores a 1350 °C, la reactividad de los crudos es buena, generándose los minerales habituales del clinker del cemento portland. A 1350 °C se desarrolla en todos los clinker una fase líquida, cuyo contenido

disminuye según aumenta el tamaño de grano de la escoria (Figs. 1 y 2).

La aptitud a la cocción de los crudos fabricados con escorias es sensiblemente superior a la de un crudo tradicional elaborado con arcilla, caliza y modificadores de módulos habituales: ya que el CaO libre aportado por los granos de escoria comprendidos entre 45 y 90 μm es un 80 % inferior al debido a los granos de material arcilloso superiores a 45 μm .

La presencia de manganeso en el crudo provoca una significativa modificación en la composición mineralógica del clinker, desarrollándose fases no tradicionales y fuertemente captadoras de CaO como $\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2$ y $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_5$. En la figura 3 se puede ver la variación en el contenido de CaO de los clinker obtenidos a partir de crudos sin manganeso y con distintos porcentajes de este elemento, a las temperaturas de 1350 °, 1400 ° y 1450 °C. El descenso en el contenido de CaO no es debido a un incremento en la velocidad de formación de alita, sino que está motivado por la formación de $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_5$.

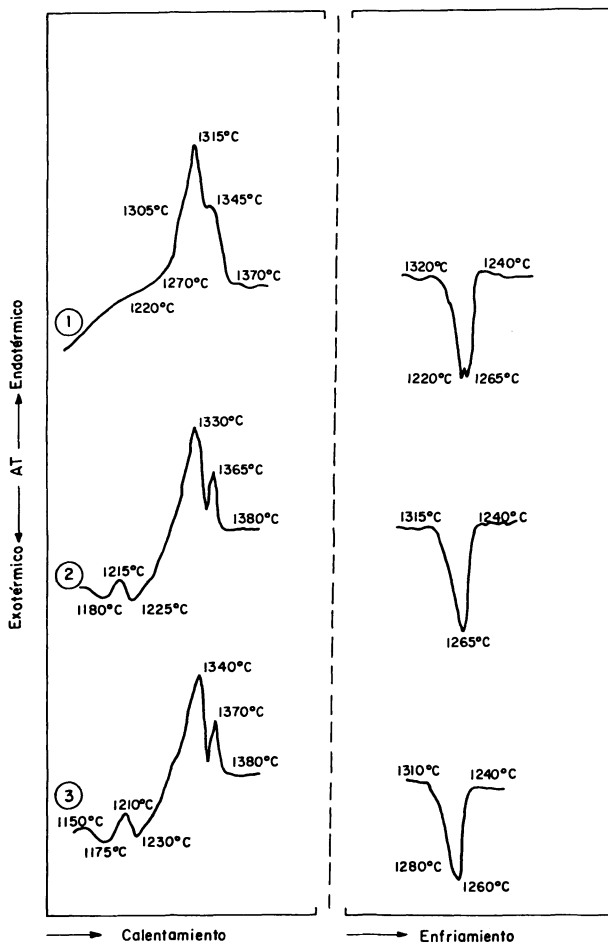


Fig. 1

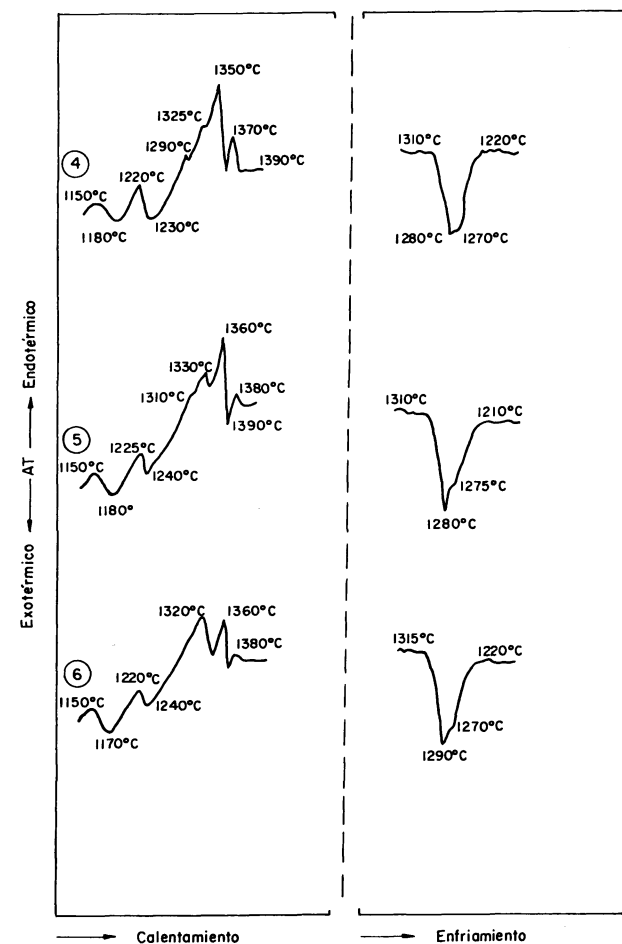


Fig. 2

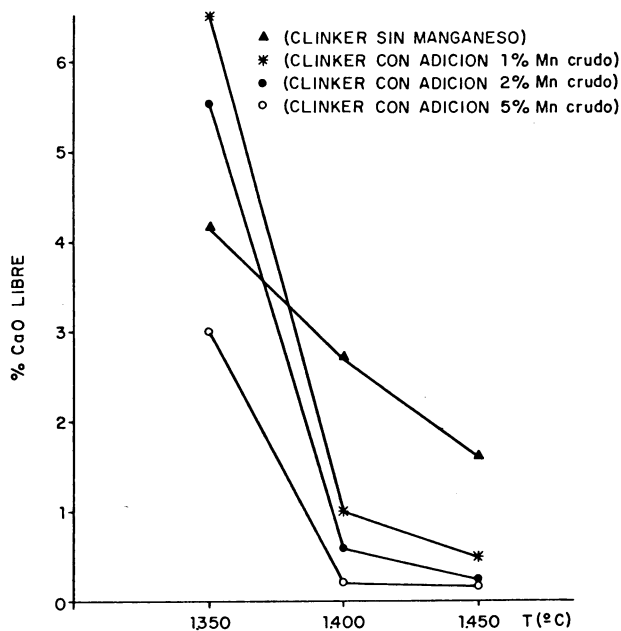


Fig. 3

Las escorias con elevados contenidos en manganeso son potencialmente válidas para la fabricación de crudos de cemento, aunque hay que tener en cuenta en la preparación de dichos crudos, que la presencia de manganeso modifica las expresiones del grado de saturación de cal (LSF), módulo silícico (Ms) y módulo de fundentes (Mf).

En la presente Tesis, también, se ha determinado el límite de solubilidad sólida del manganeso en los constituyentes tradicionales del clinker del cemento portland. Así, la solubilidad sólida de las fases silicato (silicato tricálcico y bicálcico) se ha comprobado que dependen, fundamentalmente, de las condiciones oxidantes y reductoras durante el tratamiento térmico. Se han propuesto, para ambas fases y ambas condiciones, las correspondientes fórmulas de solubilidad en las que se concretan los estados de oxidación del manganeso.

Estudios semejantes se han realizado en las fases C_3A , C_2F y C_4AF , calculándose la proporción máxima de manganeso solubilizado en dichas estructuras, y proponiéndose las correspondientes fórmulas de solubilidad.

Los estados de oxidación del manganeso en las fases cristalinas de los minerales del clinker fueron determinadas mediante Resonancia de Spin Electrónico (Fig. 4). Asimismo, se pudo comprobar a través de estudios cristalográficos que la solubilidad sólida del manganeso en las fases ferríticas (C_2F y C_4AF) es de tipo continuo ya que se mantiene la estructura ortorrómbica original (Fig. 5).

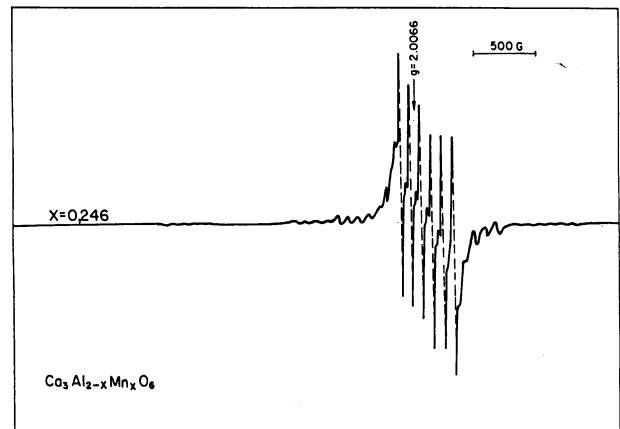


Fig. 4

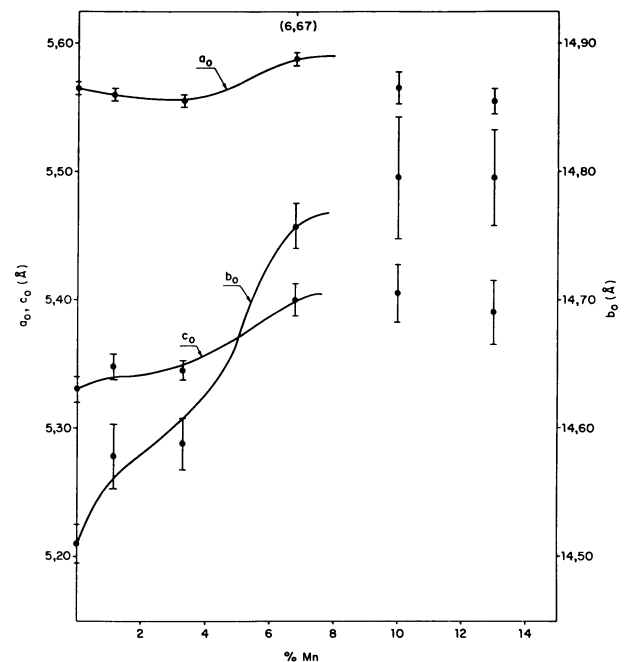


Fig. 5

Finalmente, se realizó un estudio del proceso de hidratación de los cementos fabricados a partir de crudos que contienen escorias en su composición, demostrándose que a las edades estudiadas (hasta las 72 horas después del amasado), dicho proceso es idéntico al de un cemento tradicional. Sin embargo, los cementos con manganeso sufren una hidratación más diferenciada, ya que se desarrollan a gran velocidad unas fases tipo ettringita o monosulfoaluminato consecuencia de la reacción del Ca_2AlMnO_5 con el agua y el yeso.

Además, la fase tobermorita formada en la hidratación de los silicatos cálcicos es estructuralmente distinta a la de un cemento tradicional debido, probablemente, a un menor contenido en Al^{3+} .

Bibliografía

1. SMULCZYK, H. G.: VII Congreso Internacional de la

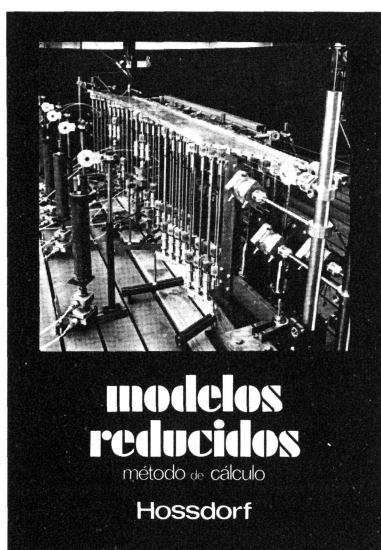
Química del Cemento (París), Vol. (I), tema II, pp. 1-16 (1980)

2. KERNNERLY, R. A.: Cem. Concr. Res. Vol. 7, pp. 565-574 (1977)

3. SAKURAI, T.: Review of the 14th General Meeting. Japan Cement Engineering Association (Tokyo) pp. 23-24 (1960)

* * *

publicaciones del I.E.T.c.c.



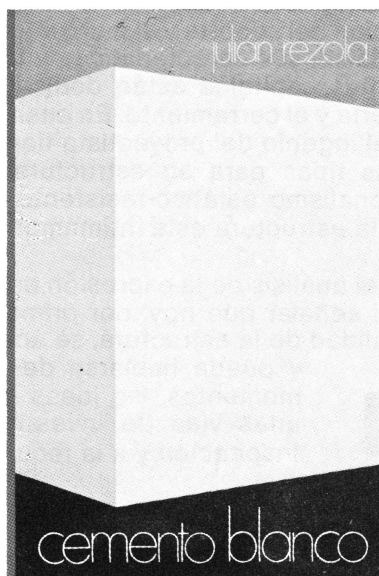
Modelos reducidos. Método de cálculo

H. Hossdorf, Ingeniero Civil

La técnica de los ensayos en modelos reducidos de estructuras sufre hoy día una decisiva metamorfosis. Hasta hace poco era un medio más bien de artesanía, que no siempre era tomado en serio por los académicos teorizantes para comprender el comportamiento resistente de las estructuras complejas y al que se acudió las más de las veces, como a un último remedio debido a sus indiscutibles insuficiencias. Sin embargo, en poco tiempo y gracias a su conexión con los ordenadores digitales, se ha transformado en un instrumento científicamente valioso, que no puede quedar a un lado en la práctica diaria del Ingeniero Projectista.

Un volumen encuadernado en cartón plastificado con lomo de tela, de 17 x 24 cm, compuesto de 250 páginas, 158 figuras y fotografías.

Precios: 1.800 ptas.; \$ USA 26.00.



Cemento blanco

Julián Rezola
Ingeniero Químico Dipl. I. Q. S.

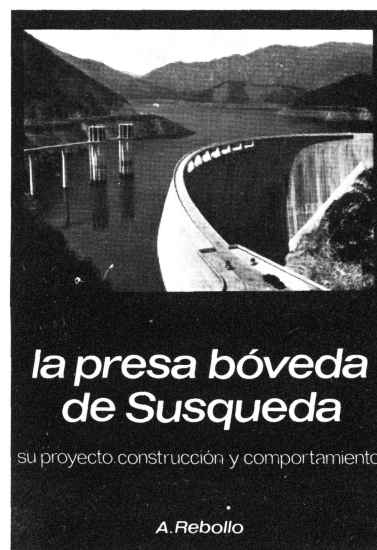
Sabido es que existe una extensa y documentada bibliografía sobre el cemento gris: en cambio, no puede decirse lo mismo acerca del cemento portland blanco, ya que los escritos existentes se refieren tan sólo a algunas peculiaridades que le distinguen de aquél.

El autor nos ofrece sus profundos conocimientos y su larga experiencia tanto en laboratorio como en fabricación.

La parte descriptiva del libro se complementa con gráficos, diagramas y fotografías de gran utilidad, destinados a conseguir la aplicación apropiada de este aglomerante.

Un volumen encuadernado en cartón policerado, de 17,4 x 24,3 cm, compuesto de 395 páginas, numerosas figuras, tablas y ábacos.

Precios: España, 1.700 ptas.; extranjero, \$ 24.



La presa bóveda de Susqueda

A. Rebollo,
Dr. Ingeniero de Caminos

El esfuerzo del constructor de presas se sitúa, por su pretensión de perennidad, a contracorriente de las tendencias de la civilización actual, caracterizada por lo fungible. Pueden evocarse las 10.000 grandes presas en funcionamiento o en construcción que están envejeciendo y reclaman los cuidados gerontológicos para mantener y perfeccionar su servicio y garantizar su inalienable pretensión de perennidad. En la medida en que todas nuevas obras, grandes o pequeñas, son portadoras de riesgos ecológicos y, a veces, catastróficos, que aumentan con el envejecimiento, la gerontología de las presas es todo un emplazo. La acción adelantada de Arturo Rebollo en este terreno marca un camino a seguir para todos los que aman su propia obra con la devoción paternal que él ha puesto en Susqueda.

Un volumen encuadernado en cartón plastificado con lomo de tela, de 18 x 24,5 cm, compuesto de 408 páginas, 330 figuras y fotografías y 39 tablas.

Precios: 1.700 ptas.; extranjero, \$ USA 24.00.