



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS, S.C.
POSGRADO**

**EVALUACIÓN DEL CAOLÍN DE ALTA ALÚMINA Y ANHIDRITA
ARTIFICIAL EN LA FABRICACIÓN DEL CEMENTO
SULFOALUMINATO DE CALCIO**

**Tesis para obtener el Grado de Maestría en Ciencia de
Materiales presenta:**

Ing. Mario Alberto Vázquez Avitia

**Director de Tesis: Dr. Erasmo Orrantia Borunda
Asesor de Tesis: M.C. Carlos Montes Montoya**

Chihuahua, Chih., Diciembre del 2004

DEDICATORIA

Primeramente a Dios todo poderoso, fuente de inspiración en mis momentos de angustias, esmero, dedicación, aciertos y reveses, alegrías y tristezas que caracterizaron el transitar por este camino que hoy veo realizado, sin cuyo empuje no hubiera sido posible.

A mi esposa Alma, a mis hijos Alondra, Adrián y a mis padres por el gran apoyo, comprensión y paciencia que me brindaron durante mi carrera.

AGRADECIMIENTOS

A mí profesor de Tesis el Dr. Erasmo Orrantia, por compartir conmigo sus conocimientos, experiencias y sugerencias, ayudándome a salir adelante en el desarrollo de mi tesis de maestría.

A los miembros del comité de sinodales por su valioso tiempo dedicado a la revisión de la tesis, además de sus sugerencias en la mejora de la tesis.

M.C. Miguel Bocanegra

Dr. Alfredo Aguilar

M.C. Diego Bernal

M.C. Carlos Montes

El presente trabajo se logró realizar gracias a la ayuda y sugerencias de los Dres. Luis Fuentes y Alberto Duarte.

A mis hijos con todo mi amor. Por todo el tiempo robado a ellos para poder realizar mis sueños y mis metas.

A mis padres y hermanos por su estímulo, cariño y apoyo durante todo este tiempo.

A mi empresa GCC en particular al Ing. Aurelio Ibarra†, Carlos Guardiola, Dr. Armando García por su gran apoyo, estímulo y paciencia que me brindaron al confiar en mi para lograr este objetivo.

A todos mis maestros por todo el apoyo y paciencia que me tuvieron durante el tiempo que nos brindaron sus conocimientos.

ÍNDICE

DEDICATORIA	1
AGRADECIMIENTOS.....	2
ÍNDICE.....	3
LISTA DE TABLAS	5
LISTA DE FIGURAS	7
NOMENCLATURA.....	9
RESUMEN.....	11
ABSTRACT.....	12
1. INTRODUCCIÓN.....	13
2. OBJETIVOS.....	16
2.1 OBJETIVO GENERAL.	16
2.2 OBJETIVOS PARTICULARES.	16
3. ANTECEDENTES.....	17
3.1 MATERIALES ALTERNATIVOS AL CPO.....	18
3.1.1 Materiales Puzolánicos	18
3.1.2 Materiales Hidráulicos.....	19
3.1.3 Materiales cementosos y sus ventajas.....	20
3.2 CEMENTOS BELÍTICOS	22
3.3 CEMENTOS BASE BELITA-SULFOALUMINATO (SAB, C2S-C4A3S)	25
3.3.1 Hidratación de los cementos SAB.....	27
3.4 MATERIAS PRIMAS TRADICIONALES EN CEMENTO DE SULFOALUMINATO DE CALCIO DE GCC.	30
3.5 CLINKERIZACIÓN DEL CEMENTO DE SULFOALUMINATO DE CALCIO.	31
3.6 VARIACIONES EN LA COMPOSICIÓN.	34
4. HIPÓTESIS.....	34

5. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
5.1 FASE LABORATORIO.....	35
5.1.1 Acondicionamiento y caracterización de las materias primas.	35
5.1.2 Preparación de mezclas crudas:	36
5.1.3 Calcinación de crudos y obtención de clinker.....	39
5.1.4 Obtención y caracterización de los productos de clinkerización.....	40
5.2 FASE PLANTA PILOTO.	43
5.2.1 Preparación de muestras.	43
5.2.2 Molienda de mezcla cruda.....	44
5.2.3 Homogeneización de la mezcla cruda.....	44
5.2.4 Clinkerización en horno planta piloto.....	45
5.2.5 Trituración del clinker y moliendas final de cemento.	46
5.2.6 Parámetros físicos.....	47
6. RESULTADOS	49
6.1 FASE LABORATORIO.....	49
6.1.1 Composición química de las materias primas tradicionales	49
6.1.2 Composición química de las materias primas alternas.....	50
6.1.3 Caracterización de productos de clinkerización.....	51
6.2 FASE PLANTA PILOTO.	57
6.2.1 Control de molienda en la mezcla cruda en el molino piloto.....	57
6.2.2 Control de clinkerización de las muestras en la planta piloto.	57
6.2.3 Caracterización del clinker por cal libre y difracción de rayos X.....	59
6.2.4 Pruebas mecánicas del cemento.....	64
7. CONCLUSIONES.....	67
8. RECOMENDACIONES	69
9. BIBLIOGRAFÍA	70

LISTA DE TABLAS

1. Características generales de los materiales puzolánicos.	20
2. Cementos sustituidos a base de cemento Portland.	21
3. Cementos generados con desechos químicamente activados.	22
4. Composición por óxidos del clinker base sulfoaluminato.	26
5. Etapas de formación de fases durante la fabricación cemento sulfoaluminato de calcio.	32
6. Diseño con caolín alta alúmina	37
7. Diseño con caolín baja alúmina	38
8. Diseño con mezcla al 60 % caolín baja alúmina /40 % alúmina	38
9. Parámetros de operación del horno de planta piloto.	45
10. Composición química de las materias primas tradicionales obtenidas por fluorescencia de Rayos X	49
11. Composición química de las materias primas alternas obtenidas por fluorescencia de Rayos X.	50
12. Resultados de análisis de cal libre en las muestras clinkerizadas con caolín alta alúmina.	51
13. Resultados de análisis de cal libre en las muestras clinkerizadas con caolín baja alúmina.	51
14. Resultados de análisis de cal libre en las muestras clinkerizadas con caolín baja alúmina (60.00%)/alúmina (40.00%).	51
15. Porcentajes de formación de yelemita (C4A3S) en los tres tipos de clinker producidos en la calcinación con mufla.	53
16. Porcentajes de formación de belita (C2S) en los tres tipos de clinker producidos en la calcinación con mufla.	53
17. Porcentajes de formación del % de Anhidrita (CS) en los tres tipos de clinker producidos en la calcinación con mufla.	53
18. Porcentajes de formación de aluminato ferrito tetracálcico (C4AF) en los tres tipos de clinker producidos en la calcinación con mufla.	53

19. Se presenta el control de la molienda en el molino piloto de la mezcla cruda.	57
20. Se presenta la variación del análisis químico de la mezcla cruda alimentada al horno piloto.	58
21. Se presenta la variación del análisis químico de la mezcla cruda alimentada al horno piloto.	58
22. Se presenta la variación del análisis químico de la mezcla cruda alimentada al horno piloto.	59
23. Clinker producido por el horno (en kg) en planta piloto a diferentes temperaturas	59
24. Cal libre producida en planta piloto en base al control de temperatura.	60
25. Desarrollo de resistencia del cemento con sulfoaluminato de calcio obtenido en las moliendas del Clinker calcinado en el horno piloto.	64
26. Resultados del comportamiento durante las pruebas de molienda en los tiempos de fraguado y expansión.....	66

LISTA DE FIGURAS

1. Composición química aproximada de los materiales alternativos empleados en construcción.....	18
2. Rampa de calentamiento para la calcinación de los crudos.	39
3. Trituradora de quijadas marca Bico.	43
4. Pulverizador de discos marca Bico.	43
5. Molino de bolas, mezcla cruda.....	44
6. Mezclador de mezclas crudas.....	44
7. Horno rotatorio piloto.	45
8. Molino de bolas, cemento	46
9. Preparación de moldes en cubos de morteros.....	47
10. Cuarto de curado de cubos de mortero.	48
11. Comparación de niveles de cal libre en las muestras calcinadas a partir de las tres materias primas alternas de GCC.	52
12. Comportamiento en porcentajes de formación de la fase yelimita en los tres clinkerres calcinados a nivel laboratorio.....	54
13. Comportamiento en porcentajes de formación de la fase belita en los tres clinkerres calcinados a nivel laboratorio.....	54
14. Comportamiento en porcentajes de formación de la fase anhidrita en los tres clinkerres calcinados a nivel laboratorio.....	55
15. Comportamiento en porcentajes de formación de la fase C4AF en los tres clinkerres calcinados a nivel laboratorio.....	55
16. Resultados comparativos de cal libre en las muestras calcinadas a diferentes temperaturas en el horno piloto de las tres mezclas crudas diseñadas.....	60
17. Patrón de difracción mostrando las fases principales del clinker producido con caolín alta alúmina.	62

18. Patrón de difracción mostrando las fases principales del clinker producido con caolín baja alúmina.....	62
19. Patrón de difracción mostrando las fases principales del clinker producido con 60% caolín baja alúmina/40% alúmina.	63
20. Relación entre las resistencias del cemento testigo y de los cementos obtenidos en la moliendas del clinker obtenido en el horno piloto.....	65

NOMENCLATURA

Materias primas:

Calcita	CaCO_3
Dickita	$2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Caolinita	$2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Cuarzo	SiO_2
Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Cemento:

C	CaO	Óxido de Calcio
S	SiO_2	Óxido de Silicio
A	Al_2O_3	Óxido de Aluminio
F	Fe_2O_3	Óxido de Hierro
H	H_2O	Agua
M	MgO	Óxido de Magnesio
S	SO_3	Óxido de Azufre
C	CO_2	Dióxido de Carbono
CS	Ca_2SO_4	Sulfato de Calcio
N	Na_2O	Óxido de Sodio
K	KO	Óxido de Potasio

Fases del Cemento:

C_2S	Ca_2SiO_4	Silicato Dicálcico (belita)
C_3S	Ca_3SiO_5	Silicato Tricálcico (alita)
C_3A	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Aluminato Tricálcico (aluminato)
C_4AF	$\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})\text{O}_5$	Aluminio ferrita Tetracálcica (ferrita)
$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$	$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$	Sulfoaluminato de Calcio (yelimita o compuesto de Klein)

Productos de Hidratación:

C-S-H	Silicato de calcio hidratado (Tobermorita)
CH	Hidróxido de Calcio (Portlandita)
AFt	Trisulfato (Etringita: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)
AFm	Monosulfato ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)

RESUMEN

En este trabajo, se obtuvieron cementos de baja energía de base sulfoaluminato de calcio (CSA), los cuales fueron obtenidos a partir de la calcinación a 1250 °C de crudos compuestos por diferentes contenidos de caliza, anhidrita, caolín, alúmina, pizarra y hematita, provenientes de yacimientos en su mayoría de GCC.

Las técnicas de caracterización empleadas a través de Difracción de Rayos X (DRX) mostraron que los clinker obtenidos tienen como fases principales C_4A_3S (yelemita), C_2S (belita), CS (sulfato de calcio) y C (óxido de calcio). El porcentaje de cal libre se determinó por análisis químico vía húmeda, este porcentaje es menor de 0.50%.

Se eligió el cemento con las mejores características (CSA) para ser comparado posteriormente con un cemento de producción típica de (GCC). Estos dos cementos se hidrataron utilizando una relación de agua/cemento de 0.4 en su preparación de mortero para medir expansión y sus resistencias.

Se evaluó las resistencias a la comprensión del cemento CSA y GCC y fueron comparados con los valores de resistencias de un CPO, encontrándose que en todas las edades evaluadas (1.5, 3h, 1, 3, 7,28 días) las resistencias a la comprensión del cemento CSA fueron mayores que las del CPO, sin embargo fueron ligeramente inferiores que las reportadas para el cemento GCC.

Por lo cual, el cemento propuesto en el presente trabajo sería una alternativa para sustituir las materias típicas del cemento de sulfoaluminato de calcio (GCC).

ABSTRACT

In this work, where obtained low-energy cement based of calcium sulphoaluminate (CSA) , which was obtained from the calcination at 1250 °C of composite raw by different contents of limestone, anhydrite, kaolin, alumina, shale and hematite, deposits from mostly GCC.

The characterization techniques employed by X-Ray Diffraction (XRD) showed that the clinkers are obtained as main phases C_4A_3S (yelemita), C_2S (belite), CS (calcium sulphate) and C (calcium oxide) .The percentage free lime was determined by chemical analysis wet, this percentage is less than 0.50%.

Cement was chosen the best characteristics (CSA) to be compared later with typical cement production (GCC) .These two cements were hydrated using a ratio water / cement of 0.4 in preparing mortar to measure expansion and resistance.

Was evaluated the compressive strength of CSA cement and GCC were compared with the values of resistance of a CPO, was that in all ages tested (1.5, 3h, 1, 3, 7.28 days) the resistances to CSA cement compression were greater than those of CPO, but were slightly lower than those reported for the GCC cement.

Therefore, the proposed in this paper cement would be an alternative to replace the typical cement raw materials of calcium sulphoaluminate (GCC).

1. INTRODUCCIÓN

Los cementos que se van a trabajar en la preparación de muestras en esta tesis, son el cemento de sulfoaluminato de calcio, al cual nos referimos en la tesis como CSA (por sus siglas en ingles).

En la actualidad el material de construcción más utilizado es el cemento Portland, desafortunadamente durante la manufactura de este cemento se emiten alrededor de 7% de emisiones totales globales de CO₂ a la atmosfera ademas de que este material se produce a una temperatura cercanas a 1450 °C (Roy D.M ,1999). Por tal motivo se ha dado la tarea de la búsqueda de nuevos materiales de construcción con características similares o superiores a las del CPO y que durante su obtención se disminuyan estas emisiones. Una alternativa es a manufactura del cemento de sulfoaluminato de calcio (C₄A₃S̄).

El CSA es un cemento que se diferencia del cemento portland en que a 24 horas alcanza resistencias mucho mayores que las alcanzadas por este último a 28 días.

El papel del “sulfoaluminato de calcio” C₄A₃S̄ fase principal de este cemento, es similar al que tiene silicato tricalcico C₃S en el CPO, a diferencia de que el C₄A₃S̄ requiere una temperatura de sinterización (1200 – 1300 °C) mucho más baja que el C₃S, generando con esto grandes ahorros de energía y un bajo consumo de combustible, por tales razones es conocido como “Cemento de Baja Energía” (Metha 1980). A estos cementos también se le conoce como “Cemento no Alítico o de Belita” por la carencia de la fase Alita (Beretka et al, 1996).

La belita se hidrata lentamente (Taylor, 1997 & Kurdowski, 1986) y por ello el cemento presenta resistencias mecánicas, a primeras edades, generalmente bajas. En la moderna industria de la construcción se precisa que aquella belita presente una mayor reactividad, o que se integren en la

composición del clinker otras fases adicionales más reactivas. De ahí, la adición de fases tales como el sulfoaluminato cálcico, $C_4A_3\bar{S}$.

Los cementos belíticos de sulfoaluminatos son muy interesantes debido a su bajo consumo energético y a los beneficios medio ambientales que aportan. El requerimiento teórico de calor total de ese tipo de cemento es de 1.337 kJ/kg, notablemente más bajo que el del cemento portland, que consume, aproximadamente, 1.756 kJ/kg, (Janotka.I ,1995) .Ademas es posible producir esos cementos no solo a partir de productos tradicionales, tales como la caliza, el yeso, la arcilla y la bauxita, sino también de subproductos industriales, como pueden ser fosfoyeso “anhidrita”, las cenizas volantas, las escorias de alto horno y otros subproductos que contengan CaO, Al_2O_3, SiO_2 y SO_3 en su composición (Arjunan ,1999 & Valenti, 1987).

La composición mineralógica del clinker de cemento belítico de sulfoaluminato contiene generalmente $C_2\bar{S}$, $C_4A_3\bar{S}$ y $C\bar{S}$ como constituyentes mayoritarios, y pequeñas proporciones de cal libre y fase ferrita. A causa de la relativamente baja temperatura de formación y de la fácil molturabilidad en relación al clinker Portland ordinario, estos cementos se conocen también como “cementos de baja energía”.

La propiedad más importante de los cementos de $C_4A_3\bar{S}$ es la formación de etringita expansiva, la cual es el resultado natural de la hidratación y ocurre por la combinación de agua, cal y/o sulfato de calcio. Además de presentar un rápido fraguado en el proceso de hidratación lo cual es en algunos casos una desventaja pues al perder trabajabilidad limita su uso en diversas aplicaciones en especial dentro del área de la construcción (Taylor, 1997 & Taylor, 2001) Además de presentar baja alcalinidad, buenas propiedades mecánicas, durabilidad en condiciones normales y marinas, su uso en la estabilización y solidificación de desechos peligrosos y metales pesados.

Cuando se usa como reemplazo del cemento Portland, el cemento con sulfoaluminato de calcio es ideal para aplicaciones donde se requiere un

concreto que genere una resistencia rápida, ejemplos específicos son la reparación de autopistas, pistas de aterrizaje, aceras y pisos.

En el siguiente trabajo, se utilizan fosfoyeso de Solvay y alúmina de una planta de desecho industria para la preparación de cementos de sulfoaluminatos de calcio a temperaturas diferentes.

En la actualidad se están realizando investigaciones orientadas a profundizar en el conocimiento de las fases que se generan en su formación, para ver cuáles son las que le confieren sus características especiales, en el caso que nos ocupa se pretenden generar formulaciones que lleven a obtener un cemento de mayor resistencia, utilizando las materias primas de nuestra región, i. e. los yacimientos de GCC.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL.

Estudiar y evaluar la factibilidad de fabricar cemento de sulfoaluminato de calcio utilizando como materia prima caolín de alta alúmina, fosfoyeso “anhidrita” y alúmina de una planta de desecho industrial.

2.2 OBJETIVOS PARTICULARES.

- Evaluar las propiedades físicas y químicas de los cementos obtenidos de acuerdo con las normas ASTM y NMX para cementos.
- Realizar diseños de experimentos en mezclas teóricas para la fabricación de un cemento de sulfoaluminato de calcio.
- Analizar el comportamiento de las diferentes mezclas y determinar si la formación de fases después de la clinkerización concuerda con la prevista por los cálculos.
- Obtener clinkerés con fases cristalinas que cumplen con las características propias de un cemento con sulfoaluminato de calcio a nivel de planta piloto (1200-1300 °C).
- Definir las especificaciones de los caolines potenciales a usar en la fabricación del cemento con sulfoaluminato de calcio.
- Obtener un cemento con mejores resistencias vs. el cemento de sulfoaluminato de calcio de GCC, utilizando sus materias primas típicas...
- Proponer la mejor formulación para pruebas a escala industrial en la planta de cemento de GGC Juárez.

3. ANTECEDENTES

Como es sabido , la industria cementera es una de las principales industrias aportadoras del CO₂ emitido al medio ambiente , ya que por cada tonelada de cemento producido , se genera una tonelada de CO₂ del cual el 65% proviene de las materias primas (descarbonatación de calizas) y el restante es atribuido a la quema de combustibles para operar los hornos utilizados en el proceso .Es por eso que la tendencia que sigue la Industria Cementera en la producción es alcanzar procesos más eficientes , tanto en el consumo de materias primas como de energía.

Una de las posibilidades es el uso de materiales alternativos al cemento Portland, los cuales requieren de materia primas diferentes a las calizas así como de materiales que pueden tener potenciales propiedades cementantes y que son activados a bajas temperatura para adquirir tal prioridad.

Otra alternativa importante es la reducción de energía necesaria para obtener el clinker , ya que para la obtención de un Cemento Portland Ordinario es necesario alcanzar temperatura cercanas a los 1500 °C , lo cual requiere una energía de 1760 Kj/Kg.(Sahu.S & Majiling J., 1994).

La producción de cemento es un proceso de alta demanda energética de combustibles ($\approx 4,000 \text{ kJ/kg}$ de cemento 25 % de perdidas) y con alta emisión de contaminantes (0.85-1kg CO₂ / kg cemento) por descarbonatación de materia prima y uso de combustibles (Janotka I & Krajci L., 2000).Debido a esto , las restricciones ambientales impuestas a la cementeras son cada vez más estrictas (Davidovits J. 1993) , lo que lleva a la optimización de procesos y a la búsqueda de alternativas para la resolución de los diversos problemas y necesidades actuales.

Los materiales alternativos tienen cabida como materias primas o materiales cementosos de reemplazo parcial o total del cemento Portland... Ya que parte de la generación de CO₂ viene de la descarbonatación del CaCO₃, que representa alrededor del 80% de la materia prima (0.3 kg CO₂ /kg cemento),

se puede considerar el uso de fuentes de CaO diferentes para poder aliviar parcialmente la situación.

3.1 Materiales alternativos al CPO.

Los materiales alternativos se pueden clasificar en sintéticos o naturales, pero una clasificación más adecuada involucra su composición química y por ende el tipo de productos de hidratación que forman. Se puede decir que existen materiales puzolánicos e hidráulicos. La Figura 1 presenta los campos de composición química aproximada de los materiales alternativos en un diagrama de composición SiO_2 - CaO - Al_2O_3 .

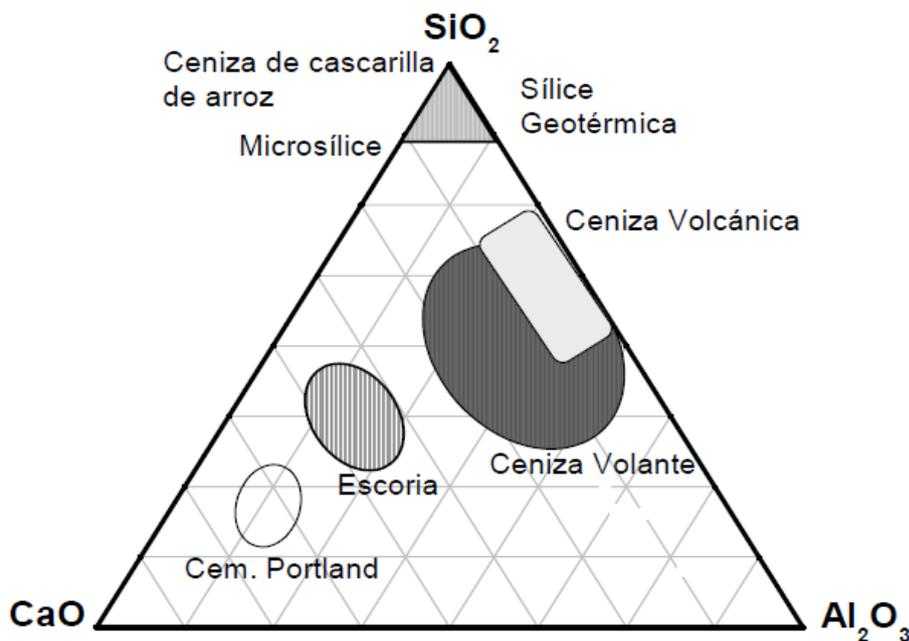
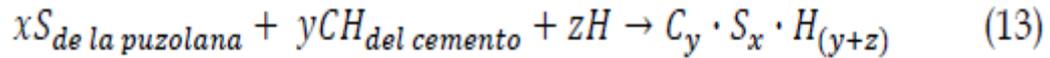


Fig. 1 Composición química aproximada de los materiales alternativos empleados en construcción.

3.1.1 Materiales Puzolánicos.

Las puzolanas son aquellos materiales de composición rica en SiO_2 , similares a las cenizas volcánicas utilizadas por los romanos. Ejemplo de éstos son la ceniza volcánica (empleada en nuestro país) la sílice condensada, algunos caolines, ceniza de cascarilla de arroz y desechos geotermales.



La Tabla 1 presenta un resumen de alguna de sus características. Todos estos materiales pueden ser empleados como remplazo parcial del cemento Portland y algunos como reemplazo total.

Los materiales puzolánicos son así llamados por la interacción química con los productos de hidratación del cemento, principalmente $Ca(OH)_2$, la reacción que describe tal proceso es llamada “reacción puzolánica”.

Los niveles de reemplazo de los materiales puzolánicos por cemento pueden llegar hasta un 30 % (Sersale R., 1980).

3.1.2 Materiales Hidráulicos.

Estos materiales son de los comúnmente empleados, tales como la escoria de alto horno granulada; sin embargo, es posible emplear escorias de otros procesos como la de aceración, producción de fósforo, cobre, zinc y plomo (Tufekci M. & Lawrence C.D., 1997) pueden considerarse como materiales sintéticos dado que son subproductos.

Para el caso de escoria de alto horno (producción de hierro), los niveles de sustitución por cemento (Daube J & Bakker R., 1986), son de 10 a 90% y varían según las normas locales.

Para los materiales de reemplazo del cemento Portland generalmente se requiere un estado estructural amorfo (como los vidrios), esto es, con alta energía interna y por ende inestables termodinámicamente y muy reactivos químicamente (Escalante J., 2001). El mecanismo básico es el ataque alcalino de los OH sobre la estructura vítrea para disolverla, con la consecuente combinación con el $Ca(OH)_2$, y precipitación de productos cementosos tipo C-S-H.

Tabla 1. Características generales de los materiales puzolánicos.

	Procesamiento adicional requerido	Características	Origen
Sílice condensada	Aglomeración para su manejo	Partículas esféricas de tamaño < 1µm. Alta área superficial	Vapores condensados de la producción de carburo de silicio
Ceniza volcánica	Molienda	Reactividad variable, partículas de forma irregular	Emisiones volcánicas
Ceniza de cascarilla de arroz	Calcinación, se aprovecha el calor generado como combustible	Morfología irregular, tamaño muy fino, alta área superficial	Producción de grano de arroz
Sílice geotérmica	Lavado	Morfología irregular, tamaño submicrónico, alta área superficial	Incrustaciones en líneas de vapor geotermal (generación de electricidad).
Caolines	Tratamiento térmico hasta 800°C	Tamaño de partícula fina, alta área superficial	Mineral
Ceniza volante		Partículas esféricas de tamaño variable similar o menor a las del cemento Pórtland	Generadas por la combustión de carbón para la generación de electricidad

3.1.3 Materiales cementosos y sus ventajas.

Los esquemas de materiales adhesivos existentes varían en función de su composición y sus propiedades; una posible clasificación considera sistemas básicos o sustituidos. Los materiales cementosos son notables y son muchos los materiales que pueden incorporarse (Segre N & Joekes I., 2000).

El cemento Portland (cemento base) puede ser reemplazado por los materiales indicados en la Tabla 2. En todos los casos se obtienen mejores propiedades de resistencia y de durabilidad. Los materiales como la sílice condensada y la escoria inducen propiedades de alta resistencia mecánica (120Mpa) (Uchikawa H., 1994).

Tabla 2. Cementos sustituidos a base de cemento Portland.

Ligante básico	Materiales de reemplazo	Resistencia mecánica
Cemento	Ceniza volante	√
Pórtland	Ceniza volcánica	√
	Escoria de alto horno	√
	Sílice condensada	√√√
	Caolines	√
	Sílice geotérmica	√√

Otro esquema es el de los derechos químicamente activados, por ejemplo las escorias de alto horno activadas. (Tabla 3). En este caso no se usa un cemento Portland y las reacciones de hidratación de la escoria se activan con agentes alcalinos como hidróxido de sodio, silicato de sodio y carbonato de sodio. Las propiedades mecánicas resultantes dependen del tipo de agente activante (Escalante J.I., 2001), generalmente las mejores propiedades se obtienen con silicato de sodio y las más pobres con hidróxido de sodio.

Algunos estudios sobre la adición de desecho de sílice geotérmica al sistema de escoria con NaOH indican incrementos significativos de las propiedades mecánicas (Sharp & Lawrence, 1999).

Los productos de reacción generados son similares al C-S-H del cemento Portland.

Tabla 3. Cementos generados con desechos químicamente activados.

Ligante básico	Características	Observaciones
Escoria de alto horno activada por álcalis	Excelentes propiedades mecánicas, 0 % cemento Portland	Posiblemente pueda incorporar otros desechos, ahorros de hasta 40 % en costos
Ceniza volante activada por álcalis	Propiedades mecánicas aceptables, 0 % cemento Portland [38]	
Escoria de producción de fósforo y cobre [39]	Buenas propiedades mecánicas, 0 % cemento Portland	
Cementos de sulfoaluminatos de calcio [40]	Relativamente reciente, en desarrollo con excelentes propiedades	Menor demanda energética que el cemento Portland
Cementos supersulfatados	5 % cemento Portland, 80-85% escoria, 10-15 % yeso	No soportan curado a alta temperatura

Otro esquema alternativo con gran potencia y que puede presentar ligereza, buen acabado y rápido fraguado es el que involucra yeso + cemento + puzolana. El costo de estos materiales puede implicar ahorros de hasta 70% sin embargo, la durabilidad de estos sistemas no está bien definida y continua bajo estudio (Bentur A. & Kovler A., 1995).

3.2 Cementos belíticos.

El desarrollo de la producción de cementos en base al Portland mantuvo a lo largo del siglo XX un incremento de la resistencia mecánica para la demanda de obras complejas, que han requerido de hormigones de más elevadas prestaciones; resistencias logradas mediante la obtención de mayores contenidos de silicato tricálcico.

Debido a la necesaria reducción de los consumos energéticos en la industria del cemento y en consecuencia a la reducción del impacto ambiental, la producción de cementos de alto contenido de silicato dicálcico se hace necesario conservando las propiedades mecánicas de los hormigones preparados con

estos cementos logrando mayor durabilidad gracias a la mayor estabilidad química de los productos de hidratación del C_2S frente a los C_3S (Taylor H., 1990), además de un calor de hidratación mucho menor.

El cemento belítico tradicional está constituido fundamentalmente por la variedad estructural β del silicato dicálcico (belita), compuesto que se obtiene a partir de mezclas de $CaCO_3$ y arcilla, calentada hasta $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Este tipo de cemento tiene propiedades diferenciadas del cemento Portland ordinario, necesarias para determinadas aplicaciones. En primer lugar, presenta una cinética de hidratación más lenta, por lo que el calor que se libera es más gradual, evitándose problemas de reacción y agrietamiento. Esto lo hace idóneo para la fabricación de grandes bloques de hormigón en masa, como es el caso de las presas. En segundo lugar, es un cemento más estable microestructuralmente frente a determinados procesos agresivos que trascurren en medios altamente alcalinos contrario al cemento Portland ordinario. Además, la mínima cantidad de $Ca(OH)_2$ que se produce durante su hidratación asegura su estabilidad frente al ataque por sulfatos.

Estas propiedades , junto con la menor contaminación ambiental en términos de emisión de CO_2 , en comparación con la que se produce durante el proceso de fabricación tradicional del cemento Portland , y que la preservación de las materias primas naturales , están impulsando el desarrollo de investigaciones encaminadas a la obtención de nuevos cementos belíticos activados , en cuyos procesos de fabricación se empleen materias primas secundarias y procesos industriales respetuosos con el medio ambiente y económicamente viables , que eviten o al menos reduzcan los mencionados problemas medioambientales . En este sentido, la utilización de subproductos y residuos industriales como materias primas alternativas se está incrementando considerablemente.

No obstante , el hecho de que la cinética de hidratación sea lenta que desarrolle pobres resistencias iniciales , aumentando tiempos de encofrado ya que el fraguado del hormigón es más lento , y por tanto dificulta su aplicación a gran escala . Debido a esto se han llevado a cabo numerosas investigaciones en

aras de aumentar la reactividad de la fase belita (activación de la belita) y conseguir mejores prestaciones mecánicas (Odler I. & Zhang H., 1996).

Los métodos empleados hasta ahora para aumentar la reactividad de los cementos belíticos son básicamente tres:

- 1.- Enfriamiento rápido de clinker.
- 2.- Empleo de residuos como materia prima e incorporación de estabilizantes en la red del silicato dicálcico: álcalis (Na y K), Fe o Al.
- 3.- Empleo de cenizas volantes de la combustión del carbón, de bajo contenido en cal, activadas hidrotermalmente, como materia prima y métodos de síntesis denominados de baja energía.

Algunos investigadores como Guerrero y col., reportan la obtención de cementos belíticos obtenidos a partir de ceniza volante (fly ash), utilizando temperaturas de síntesis 700, 800 y 900°C, utilizando un método hidrotermico. Se destacan como parte de sus resultados, que la temperatura optima del tratamiento hidrotermico practicado a los precursores es de 200°C y que la temperatura óptima para la obtención de clinker base belita es de 800°C (Guerrero A. & Goñi S.).

En otros trabajos (Raupp P. & James B., 2008) es reportada la obtención de clinker belítico utilizando como precursores lodos generados en procesos industriales de anodización de Al y arena de fundición, en donde la síntesis se llevó a cabo a 1100°C encantándose varios polimorfos de la fase belitica y la presencia de fase ricas en alúmina, tales como $C_{12}A_{17}$ y C_2AS .

La fase belita es poco reactiva, por lo cual se ha buscado compensar esa baja reactividad combinándola con otra fase (sulfoaluminio de calcio) para así tener una verdadera comparación con las bondades del clinker y los cementos Portland (Odler I. & Zhang H., 1996).

3.3 Cementos base belita-sulfoaluminato (SAB, C₂S-C₄A₃S).

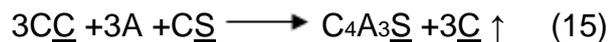
Actualmente existen diferentes métodos para la sinterización del clinker cementante. Los sistemas basados en sulfoaminatos y fases que se forman en estado fundido disminuyen las temperaturas de formación del clinker, y por lo tanto conllevan a un ahorro de energía.

Un clinker que contiene C₂S y C₄A₃S se obtiene entre 1250 y 1300 °C, dando valores de resistencia de 29.4, 49.0 y 82.5 MPa en 3h, 1 día y 28 días, respectivamente, en comparación con los 23 MPa que alcanzan un CPO en 1 día.

El clinker para el cemento belita-sulfoaluminato puede ser producido en los sistemas CaO-Al₂O₃-SiO₂-SO₃(C-A-S-S), con C₄A₃S y β-C₂S como componentes principales (Sahu S. & Majiling J., 1994).

Partiendo de este sistema se tienen las siguientes reacciones de formación del clinker:

A temperaturas por debajo de los 1100 °C (Taylor H., 1990).



A temperaturas por encima de los 1100 °C



Partiendo del sistema propuesto (C-A-S-S), algunos investigadores han utilizado diferentes alternativas de materias primas para la síntesis a nivel laboratorio del cemento base belita-sulfoaluminato, en donde los materiales precursores de alúmina son la ceniza volante (fly ash), bauxita, cascarilla de arroz, desechos geotermicos, residuos de la industria de ladrillo rojo, algunos fertilizantes, etc. (Singh M. & Kapor P., 2008).

Bernardo y col., (Bernardo G. & Telesca A., 2006), mencionan la obtención de un cemento de endurecido rápido obtenido de clinker base sulfoaluminato, el cual fue calcinado a 1300°C, y aunque no se reportan los materiales utilizados como precursores, se reporta la composición final en óxidos y en fases de este material cementante obtenido. Las fases identificadas por DR-X fueron $C_4A_3\bar{S}$, $C\bar{S}$ y $C_{12}A_{17}$, de los cuales se estima un valor aproximado de 53, 18.6, 13.2 y 10.3 % masa, respectivamente, y una composición por óxidos mostrada en la Tabla 4:

Tabla 4. Composición por óxidos del clinker base sulfoaluminato.

Compuesto	% peso
CaO	41.4
SiO ₂	5.1
Al ₂ O ₃	27.6
Fe ₂ O ₃	1.5
MgO	1.0
SO ₃	22.3

Otros investigadores como Sahu y col. (Sahu S., 1994) obtuvieron cementos con fases principales de C_2S , $C_4A_3\bar{S}$, C_4AF y $C\bar{S}$, a partir de materias primas utilizadas en las industrias cementeras, tales como piedra caliza y yeso, además utilizan ceniza volante (fly ash) como precursor de alúmina y sílice partiendo de esta materia prima llevaron a cabo la síntesis a 1200 °C, y mencionan de una resistencia a la compresión a edades tempranas.

Sudoh y col. (Sudoh G. & Ohta T., 1980), sintetizaron cementos modificados en base a un sistema de cuatro componentes óxidos: C-S-A- \bar{S} en donde se obtienen como fases principales C_2S , $C_4A_3\bar{S}$, $C\bar{S}$ y una pequeña cantidad de cal libre.

Para la determinación de la proporción de las materias primas, Majling y col. (Majiling J. & Sahu S., 1993). realizaron un estudio para la obtención de clinker base belita-sulfoaluminato por medio de un programa computacional

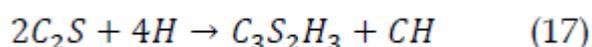
partiendo de las composiciones químicas de las materias primas (caliza, yeso, y ceniza volante), basándose en un sistema de cinco óxidos (CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-SO₃), en el cual se menciona que en la obtención de las fases del cemento SAB (C₂S-C₄A₃S -C-C₄AF-CS) se necesita por lo menos un componente con alto contenido en alúmina y de igual manera un componente con alto contenido en sulfato.

Ademas, se resalta la importancia de la presencia de cal libre en el clinker, ya que se demostró que las muestras que contienen hasta un 10% de esta fase, presentan una mejor resistencia a la comprensión que las muestras que no contienen, debido a que la formación de etringita es más rápida y más estable partiendo de los productos de hidratación que los cementos SAB promueven.

3.3.1 Hidratación de los cementos SAB.

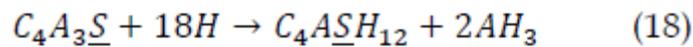
El C₂S presente genera el gel C-S-H y contribuye a la resistencia del cemento a medias y largas edades, ademas contribuye a la durabilidad de los cementos hidratados (Sahu S. & Majiling J., 1994).

La reacción de hidratación del C₂S se representa con la siguiente ecuación:

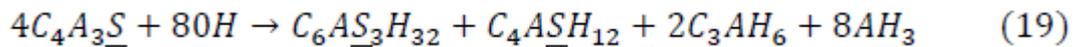


Los productos formados son silicato de calcio hidratado (gel C-S-H) e hidróxido de calcio.

El componente clave de los cementos SAB es el sulfoaluminato de calcio (C₄A₃S), y su habilidad de generar etringita cuando se combina con agua. La etringita es la fase o producto intermedio que se forma antes de terminar las reacciones de hidratación. El producto final de la hidratación del sulfoaluminato de calcio, es el monosulfato:



Sin embargo cuando hay un exceso de agua, se forma etringita, monosulfato y gibsita, los cuales coexisten, pero la etringita finalmente se convierte en monosulfato:



La hidratación del sulfoaluminato de calcio ($C_4A_3\underline{S}$), también conocido como yelemita o compuesto de Klein), es una reacción exotérmica y el calor producido puede ser medido por calorimetría de conducción (Doval M. & Palou M., 2005).

Debido a que la hidratación de los cementos SAB tienen un bajo valor de PH son también llamados cementos no-alcalinos (Janotka I. & Krajci L., 2002).

Un balance apropiado en la composición de estas fases (belita y sulfoaluminato) pueden producir un alto valor de resistencias a la comprensión (>40 MPa en un día). En estos cementos se puede permitir hasta un 10% de cal libre.

Por otro lado, el calor teórico requerido para la producción de los cementos SAB es 1337 KJ/kg comparado con 1756 kJ/kg del CPO, la entalpia de formación del C_3S es 1848 kJ/kg, mientras que la del C_2S es de 1336 kJ/kg y la del $C_4A_3\underline{S}$ es de 800 KJ/kg aproximadamente. Como se observa en los valores anteriores, las entalpias de formación para un cemento belítico y un cemento SAB son menores a los requeridos para un CPO.

También, otra ventaja de los cementos SAB es que la cantidad de CO_2 liberado durante su producción es 0.511 kg/kg para el C_2S , 0.216 kg/kg de clinker para el $C_4A_3\underline{S}$ mientras que para el clinker de C_3S es de 0.578 kg/kg (Janotka I. & Krajci L., 2000).

Teniendo en cuenta lo anterior, se hace necesaria la sustitución total del CPO, por cementos de baja energía, a lo cual puede darse respuesta con los cementos base belita-sulfoaluminato (SAB), los cuales son obtenidos a temperaturas de calcinación más bajas (de 1450 °C a 1200 °C), lo que representa una disminución en las emisiones de CO₂, debidas a la disminución de combustible empleado en su producción (Janotka I. & Krajci L.,2000), a partir de materias primas provenientes de las cercanías de plantas productoras de cemento, utilizando como precursores yeso y caliza, y como material precursor silicoaluminoso la arcilla.

Estos cementos se conocen en Asia y Europa como “Cemento de Belita”, “Cemento de bajo PH”, “Cemento rico en SO₃” y “Cemento de Sulfoaluminato”. La diferencia entre todos los tipos de cemento anteriores es mínima, ya que en todos el producto de hidratación principal (por sus propiedades, no porque sea el más abundante) es el mismo; esto es, la etringita, la cual puede estar combinada con cualquier otro compuesto con cambios mínimos en sus propiedades.

La química y la temperatura de formación también son similares en todos los casos y tienen en común ofrecer altas resistencias (comparadas con las del cemento Portland) con tiempos de fraguado reducidos y expansiones en pasta de cemento que van desde cero hasta unas cuantas milésimas de milímetro.

Además, estos cementos ofrecen otro tipo de ventajas, como el hecho de que requieren poca energía para producirlos, ofreciendo ahorros en el consumo de gas, combustóleo o el combustible que se esté utilizando, y dadas las altas resistencias generadas por este tipo de compuestos favorecen la alternativa de usar “fillers” (rellenos, es decir, materiales sin muchas propiedades mecánicas), como caliza, puzolanas o fly ash.

Este tipo de cementos con altas resistencias a edades tempranas han encontrado un mercado bastante amplio, dado que facilitan grandemente las tareas de reparación en estructuras de concreto.

En todas las investigaciones que se han hecho acerca de este tipo de cementos se encuentran presentes las fases C_2S y C_4A_3S , donde el C_2S se produce a tamaños que oscilan entre 1 y 5 micrómetros lo que lo hace sumamente reactivo comparado con el mismo compuesto en el cemento Portland.

3.4 Materias primas tradicionales en cemento de sulfoaluminato de calcio de GCC.

Las materias primas necesarias para la fabricación de este cemento son principalmente: Un material rico en sulfatos, como yeso natural y/o anhidrita, un material rico en calcio, como caliza, mármol, cal viva o apagada y un material aluminoso, como la arcilla, la bauxita o desechos industriales.

Actualmente, GCC Cemento S. A. de C. V., utiliza caliza, yeso, pizarra, hematita, caolín y anhidrita de Solvay.

A continuación describimos la disponibilidad de las materias primas:

- Yeso: Se cuenta con un yacimiento denominado Buchanas, localizado a unos 40 km de GCC Planta Juárez. Cuenta con reservas y el porcentaje medio estimado de sulfatos es de un 42.00% en peso de SO_3 .
- Arcilla aluminosa: Cementos cuenta con un banco de caolines con aproximadamente 38 % en peso de óxido de aluminio, localizado en la región de Jiménez, Chih.
- Pizarra: Arcilla con baja cantidad de óxido de aluminio alrededor del 15 % y alto sílice alrededor de 59 % en peso de, localizada en la Sierra de Anapra, en el corte denominado "La Carbonífera", propiedad de Cementos.
- Caliza: Roca sedimentaria, GCC cuenta con extensos yacimientos en las inmediaciones de su planta de Agregados (Cerro México), ya que es la principal materia prima en la fabricación del cemento Portland, contiene aproximadamente un 52 % de CaO .
- Hematita: Este yacimiento está localizado en el "Cerro del Mercado", Durango y contiene aproximadamente un 62.00% de Fe_2O_3 .

- Anhidrita: Material de desecho del proceso para la obtención de fluorita de la Planta de Solvay en Cd. Juárez, con un contenido medio de 53 % como SO_3 .

3.5 Clinkerización del cemento de sulfoaluminato de calcio.

El consumo calorífico para los cementos con sulfoaluminato es de 800 a 900 kcal/kg, sensiblemente que el necesario para producir el cemento Portland Tipo I, el cual tiene un consumo de 1,100 kcal/kg de Clinker. Esto se debe a que la temperatura de formación de los compuestos es menor.

El proceso dentro del horno es idéntico al del cemento Portland, pero como ya se mencionó, el cemento con sulfoaluminato requiere de una temperatura menor, debido a que a más de 1,400 °C inicia la descomposición de la fase yelimita.

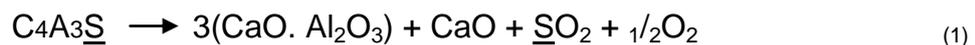
Tabla 5. Etapas de formación de fases durante la fabricación cemento sulfoaluminato de calcio.

Temperatura (°C)	Fases Presentes
500	CaCO ₃ , SiO ₂ , CaSO ₄
600	Inicia la descomposición de CaCO ₃ .
1000	2CaO-Fe ₂ O ₃
	C ₁₄ A ₇
	Beta-C ₂ S
	2(C ₂ S)-CaSO ₄
	CaSO ₄ disminuye
1100	CaO y SiO ₂ disminuyen
	Beta-C ₂ S aumenta
	C ₂ AS aparece(gehlenita)
1150	Beta-C ₂ S aumenta
	Gehlenita disminuye
	2C ₂ AS aumenta
1200-1250	Beta-C ₂ S aumenta
	CaO, CaSO ₄ disminuyen
	2C ₂ AS-CaSO ₄ se descompone
	C ₁₂ A ₇ se descompone
	C ₄ A ₃ S aparece
	C ₄ AF aparece
1300	Beta-C ₂ S aumenta
	Aparece C ₃ S
	Disminuye CaSO ₄
1400	Comienza la descomposición de C ₄ A ₃ S

De acuerdo a la temperatura del horno se generan una serie de fases (Tabla 5), que a continuación se describen:

1. Todo el SiO₂ se utiliza para la formación de C₂S a temperatura a partir de 1200 °C con la relación 1:1 entre moles de SiO₂ utilizado vs. moles de C₂S producidos.
2. Todo el Fe₂O₃ se utiliza para la formación de C₄AF a partir de 1200 °C con relación 1:1 entre moles de reactivo y producto.
3. Todo el Al₂O₃ se utiliza para la formación de C₄A₃S̄ a partir de 1200 °C con relación de 3:1 entre moles de reactivo y producto.
4. Para relaciones de sílice/alúmina > 1 es factible que se presente la formación de la fase elestaldita Ca₁₀(SiO₄)₃(SO₄)₃, la cual es indeseable ya que no tiene las propiedades de la yelimita para la formación de un producto de hidratación con resistencia mecánica y absorbe cantidades de sulfatos que limitan la formación de C₄A₃S̄ (yelimita).
5. El sulfato remanente formará el CS̄ libre que tiene la función de reaccionar con el C₄A₃S̄ para formar la etringita como producto de hidratación.
6. Por último, la cal que queda sin reaccionar después del paso anterior formara cal libre, la cual debe estar por debajo de 1.0%.

Con respecto a las reacciones que se generan se puede mencionar que:
La reacción de descomposición de la fase yelimita es la que sigue:



Asimismo, algunas de las reacciones de formación de la fase yelimita, a partir de otros aluminatos son los siguientes:



En el caso de la formación de esta fase en un cemento de sulfoaluminato de calcio, la reacción preferente es la segunda.

3.6 Variaciones en la composición.

Cuando se utilizan en la fabricación del cemento de sulfoaluminato materiales ricos en SO_3 , además de la formación de $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, puede formarse una fase intermedia, $2\text{C}_2\text{S}.\text{CS}$ (sulfosilicato de calcio), el cual se mantiene a temperaturas menores a $1,250^\circ\text{C}$. Entonces para tener buenas propiedades de resistencia en este cemento, la proporción entre CS y $\text{C}_4\text{A}_3\text{S} + \text{C}_4\text{AF}$ debe ser de no más de 1:3.

En aquellos cementos que se produzcan con materiales ricos en SiO_2 , y bajos en Al_2O_3 se dificultará la formación de yelimita y C_4AF , y tendremos un exceso de belita y SO_3 remanente.

Un exceso de SO_3 puede favorecer la formación de etringita en una etapa posterior de hidratación, además de la formación de la fase de sulfosilicato intermedia. La razón por la que esta fase es indeseable, es porque utiliza el SO_3 que debería actuar dentro de la fase yelimita.

Con base en los antecedentes mencionados, la hipótesis de este trabajo se formuló como sigue:

4. HIPÓTESIS

El uso de un material con contenidos en óxidos de aluminio de hasta 36% puede reemplazar el uso de materiales con contenidos mayores pero de mayor costo, en la fabricación de cementos de sulfoaluminatos de calcio.

5. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 FASE LABORATORIO.

5.1.1 Acondicionamiento y caracterización de las materias primas.

Las materias primas que se utilizaron para la síntesis del cemento de sulfoaluminato de calcio son: caliza, pizarra, hematita, caolín, desechos industriales (fluoryeso “anhidrita”, “alúmina”), estos materiales deben de tener un acondicionamiento previo para la posterior síntesis del CSA.

La preparación de las materias primas utilizadas en este trabajo se inició con la trituración, se obtiene las muestras representativas por medio del cuarteador, continuando con el proceso de secado y se pasaron por el molino de discos, enseguida por el molino de aros, hasta obtener el tamaño de partícula específico (-300 micras).

Teniendo las materias primas ya acondicionadas, se realizó su caracterización mediante las siguientes técnicas:

Análisis químico vía húmeda.

El primer paso es conocer la composición química de las muestras de las materias primas, para cumplir tal objetivo se elaboró un análisis químico por vía húmeda de acuerdo a la ASTM C114.

Fluorescencia de Rayos X (FR-X).

Después se fabricaron pastillas para someterlas a un análisis por fluorescencia de Rayos X, para saber la composición química, basados en la norma ASTM C-114.

Difracción de Rayos X (DR-X).

Estos análisis se llevaron a cabo para conocer la estructura cristalina de las materias primas, productos de síntesis (clinker obtenidos en la calcinación de mezclas crudas). El análisis fue desarrollado en un difractómetro Phillips X Pert MPD, equipado con un monocromador curvado de grafito sobre un intervalo de ángulos de Bragg de 5-60° y de 0.05 para las muestras de CSA.

5.1.2 Preparación de mezclas crudas:

Las materias primas que tradicionalmente utiliza GCC para la fabricación de este cemento y sus proporciones son las siguientes:

- Caliza 51.60%
- Yeso 19.40%
- Arcilla 22.40%
- Alúmina 4.00%
- Pizarra 1.82%
- Hematita 0.78%

En base a las reacciones planteadas y los productos esperados para la obtención de cemento base sulfoaluminato de calcio del Capítulo 3 (Antecedentes), se hizo un planteamiento de proporciones requeridas de materias primas para su obtención.

La proporción de las materias primas de las diferentes muestras está dada en la (Tabla 6).

Se propuso adicionar las siguientes materias primas como fuente de alúmina y sulfato de calcio, en cada prueba se utiliza cada una de ellas por separado para así tener mayor información del comportamiento en base al % de alúmina.

- Caolín alta alúmina
- Caolín baja alúmina
- Mezcla 60% caolín baja alúmina/40% alúmina
- Anhidrita artificial de Solvay como sustitución del yeso natural

Las Tablas 6, 7 y 8 muestran el diseño de mezclas utilizadas en este trabajo, donde la diferencia entre cada una de ellas es el diseño tomando como base los minerales seleccionadas y la combinación de ambos.

Tabla 6. Diseño con caolín alta alúmina

Elem.	P. Molec.	Caliza	Anhidrita	Caolín	Pizarra	Hematita	CRUDO	CLINKER
SiO ₂	60.09	2.26	1.16	43.2	58.36	9.24	13.61	18.63
Al ₂ O ₃	101.96	0.65	0.24	34.82	13.76	1.76	10.16	13.91
Fe ₂ O ₃	159.70	0.31	0.34	0.52	5.09	66.81	1.04	1.42
CaO	56.08	52.96	40.56	0.74	5.71	6.54	35.77	48.97
MgO	40.29	0.97	0.32	0.31	1.10	1.25	0.68	0.93
SO ₃	80.07	0.06	53.22	2.71	0.27	0.13	9.84	13.47
Na ₂ O	61.98	0.04	0.08	0.04	1.71	0.1	0.05	0.06
K ₂ O	94.20	0.08	0.03	0.48	2.39	1.17	0.19	0.27
PPI		42.68	3.00	11.69	9.72	13.15	26.96	
Porcentaje		54%	17%	28%	5.0	1%	100%	
Fase Total:	C₂S	53.40		C₄A₃S	25.97			
	C₄AF	4.25		CS	17.12			

Tabla 7. Diseño con caolín baja alúmina

Elem.	P. Molec.	Caliza	Anhidrita	Caolín	Pizarra	Hematita	CRUDO	CLINKER
SiO ₂	60.09	2.26	1.16	57.38	58.36	9.24	17.58	24.00
Al ₂ O ₃	101.96	0.65	0.24	28.94	13.76	1.76	8.51	11.65
Fe ₂ O ₃	159.70	0.31	0.34	0.60	5.09	66.81	1.06	1.45
CaO	56.08	52.96	40.56	1.12	5.71	6.54	35.87	49.10
MgO	40.29	0.97	0.32	0.10	1.1	1.25	0.62	0.85
SO ₃	80.07	0.06	53.22	0.05	0.27	0.13	9.50	12.45
Na ₂ O	61.98	0.04	0.08	0.10	1.71	0.1	0.06	0.09
K ₂ O	94.20	0.08	0.03	0.08	2.39	1.17	0.08	0.11
PPI		42.68	3.00	11.60	9.72	13.15	26.94	
Porcentaje		54%	17%	28%	0%	1%	100%	
Fase Total:	C₂S	68.96		C₄A₃S	21.43			
	C₄AF	4.34		CS	16.39			

Tabla 8. Diseño con mezcla al 60 % caolín baja alúmina /40 % alúmina

Elem.	P. Molec.	Caliza	Anhidrita	Caolín	Alúmina	Hematita	CRUDO	CLINKER
SiO ₂	60.09	2.26	1.16	57.38	20.42	9.24	14.34	19.40
Al ₂ O ₃	101.96	0.65	0.24	28.94	40.89	1.76	10.04	13.58
Fe ₂ O ₃	159.70	0.31	0.34	0.60	2.94	66.81	1.38	1.86
CaO	56.08	52.96	40.56	1.12	5.87	6.54	35.75	48.36
MgO	40.29	0.97	0.32	0.10	7.46	1.25	1.66	2.24
SO ₃	80.07	0.06	53.22	0.05	2.08	0.13	10.26	13.88
Na ₂ O	61.98	0.04	0.08	0.10	3.99	0.1	0.51	0.68
K ₂ O	94.20	0.08	0.03	0.08	1.78	1.17	0.29	0.39
PPI		42.68	3.00	11.60	12.75	13.15	26.07	
Porcentaje		52%	18.5%	17.1%	11.4%	1%	100%	
Fase Total:	C₂S	55.61		C₄A₃S	24.76			
	C₄AF	5.56		CS	18.07			

5.1.3 Calcinación de crudos y obtención de clinker.

Después de obtener los crudos de las muestras previstas, se preparan nódulos pequeños de (1.0 x 4.0 cm de diámetro) los cuales se secaron en una mufla a 100°C por un periodo de 1 hora, continuando con una velocidad de calentamiento de 50°C/min, desde la temperatura de 250°C hasta llegar a la temperatura de 1000°C, temperatura a la cual las muestras se mantuvieron por media hora (temperatura de descarbonatación), después se incrementó la temperatura a 1200 °C, 1250 °C , 1275 °C 1300 °C , y se dio una permanencia de media hora.

Este proceso se puede visualizar mejor con la rampa de calentamiento de la siguiente figura:

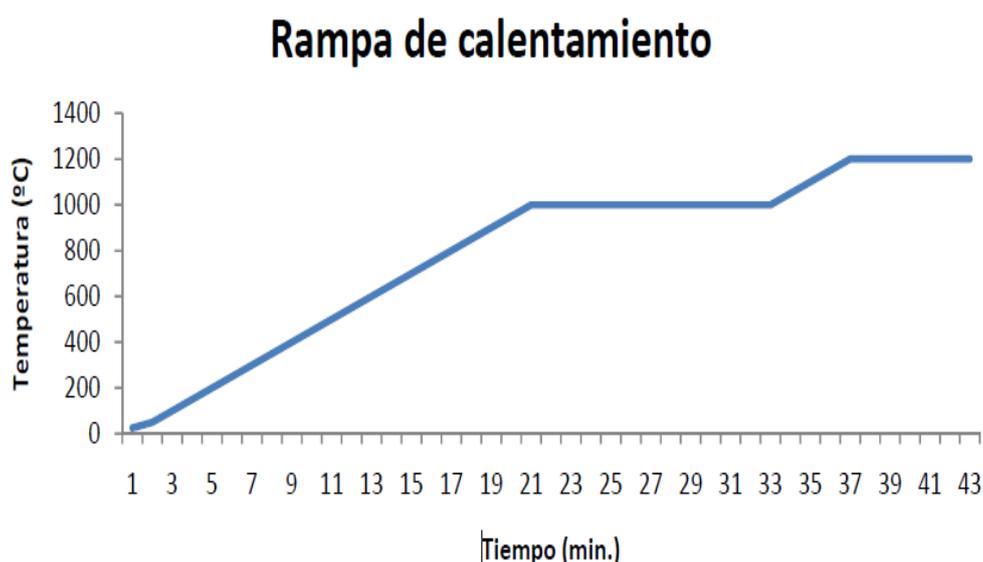


Fig. 2. Rampa de calentamiento para la calcinación de los crudos.

Al término de la permanencia a 1200, 1250, 1275, 1300 °C las muestras se sacaron de la mufla de alta temperatura y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

5.1.4 Obtención y caracterización de los productos de clinkerización.

Los clinker obtenidos se pulverizaron hasta tener un tamaño de – 525 micras para su posterior caracterización por vía húmeda, su determinación de cal libre y DR-X, estas pruebas se realizaron en los mismos equipos y bajo las mismas condiciones que la caracterización de las materias primas.

Estas muestras fueron sometidas a las siguientes pruebas:

Pruebas químicas.

Determinación de cal libre. Estas pruebas se realizaron de acuerdo a la norma ASTM C114-05(20)

Esta prueba se utilizó para determinar la cantidad de cal (óxido de calcio, CaO) libre presente en el clinker, y se realizó de la siguiente manera:

- Se pesó 1.0000 +/- 0.0005 g de clinker de un tamaño de – 525 µm y se colocó en un matraz Erlenmeyer de 250 ml.
- Se adicionaron 60 ml de solución de glicerina-alcohol.
- El matraz se colocó sobre una parrilla caliente y se conectó un refrigerante a la boca del matraz.
- La solución se mantuvo en ebullición por 30 min.
- Se tituló con una solución estándar de Acetato de Amonio hasta que desaparezca el color rosa de la solución, se anotó el volumen gastado y se colocó nuevamente a calentamiento y reflujo.
- Se calculó el porcentaje de óxido de calcio libre con la siguiente operación:

$$\%CaO \text{ libre} = F \times V$$

dónde:

F= Factor de la solución estándar de Acetato de amonio (g/ml)

V= Milímetros totales requeridos para la titulación de la muestra

Determinación de CaO:

- Colocar 25 ml del filtrado en matraz Erlen Meyer de 500 ml
- Agregar 10 ml de trietanolamina al 20% y mezclar hasta efervescencia.
- Aforar a 250 ml con agua destilada y ajustar el PH a 11.5 – 12.0 con solución de NaOH al 10%.
- Aforar a 300 ml con agua destilada y adicionar una pizca del indicador calconcarboxilico.
- Titular con EDTA 0.0124 M hasta vire de morado a azul celeste.
- Calcular

$$\%CaO = m_{EDTA} \times 1.3827$$

Determinación de MgO:

- Medir 25 ml de filtrado, adicionar 10 ml de trietanolamina y 10 ml de solución de tampón Amónico – Cloruro de Amonio.
- Aforar a 150 ml con agua destilada
- Adicionar una pica del indicador azul de metiltimol.
- Titular con EDTA hasta el vire de azul a púrpura.
- Calcular

$$\%MgO = \left[m_{EDTA} - \frac{m_{EDTA}}{\%CaO} \right] \times 0.9953$$

Determinación de Fe₂O₃

- Medir 50 ml de filtrado y ajustar el pH a 2 con hidróxido de amonio 2N
- Agregar 30 ml de solución EDTA y calentar por 5 minutos.
- Adicionar 5ml de ácido acético concentrado y 5 ml de Tampón Acético, 8 gotas de EDTA-Cu y 8 gotas del indicador PAN.
- Titular con solución de Al 0.0096 hasta el vire a rojo.

$$\%Fe_2O_3 = [(m_{EDTA} \times \text{conc. EDTA}) - (0.125 \times \% Fe_2O_3) - (\text{Conc. sol Al} \times \text{ml.sol.Al})] \times 51$$

El método de análisis químico por gravimetría para determinar SiO₂ y SO₃ es el siguiente

Determinación de SiO₂:

El material que queda en el papel del paso anterior, se coloca en un crisol de porcelana previamente tarado y pesado (P₁)

Se seca, precalcina y calcina a 1100 °C por 1 hora.

Pesar las cenizas (P₂)

Calcular: %SiO₂= (P₂-P₁) x 2 x100

Determinación de S_iO₂:

- Pesar 1 gr. de muestra, humedecer y mezclar con agua destilada.
- Adicionar 5 ml de HCL concentrado y mezclar.
- Aforar a 70-75 ml con agua caliente.
- Tapar con vidrio de reloj y calentar sin llegar a ebullición.
Mantenerlo por 15 min.
- Filtrar lavando con agua destilada caliente hasta un volumen de 225-250 ml usando papel filtro Whatman 41.
- Colocar el filtro en la parrilla y ebullicir.
- Adicionar 5 ml de HCL y 10 ml de BaCl₂ al 10%.
- Calentar por 15 min, retirar vaso de la parrilla y dejarlo reposar de 12-16 horas.
- Filtrar y lavar con agua destilada caliente 400 ml.
- Limpiar el vaso con papel filtro y depositar papel en crisol previamente tarado y pesar (P₁).
- Secar, precalcinar y calcinar a 900 °C por 30 minutos.
- Pesar las cenizas (P₂).
- Calcular:

$$\%SO_3 = (P_2 - P_1) \times 34.3$$

5.2 FASE PLANTA PILOTO.

5.2.1 Preparación de muestras.

La preparación de la mezcla cruda para alimentar el molino en planta piloto, se realizó como sigue:

- Trituración de las materias primas.

Este proceso se llevó a cabo utilizando la trituradora de quijadas marca Bico de laboratorio (Fig. 3). Se trituraron 40 kg de caolín alta alúmina, 50 kg de caolín bajo aluminio, 60 kg de anhídrita artificial de Solvay, 5 kg de hematita, la caliza y la alúmina no requirieron trituración.



Fig. 3 Trituradora de quijadas marca Bico.

- Pulverización de las materias primas.

La reducción de tamaño hasta alcanzar la malla 8 (2.36 mm de abertura), para cada una de las materias primas, se llevó a cabo en un pulverizador de discos marca Bico (Fig. 4). Este procedimiento está de acuerdo con la norma ASTM C-430.



Fig. 4 Pulverizador de discos marca Bico.

5.2.2 Molienda de mezcla cruda.

Se alimentó la mezcla cruda al molino de bolas de planta piloto (Fig. 5) utilizando los porcentajes de dosificación de cada uno de los diseños hechos en la fase laboratorio. En total se realizaron 14 moliendas de 3 minutos de molienda por 40 minutos de descarga; de las cuales 4 fueron utilizando el caolín de alta alúmina, 5 con el caolín de baja alúmina y 5 con mezcla del 60% del caolín baja alúmina/40 % de alúmina, el peso de cada mezcla cruda fue 20 Kg. Teniendo como especificación que cada mezcla cruda pasara entre 82.00 y 84.00% por malla 200 y hubiera un máximo de retención del 0.5% de retención en la malla 50.



Fig. 5 Molino de bolas, mezcla cruda

5.2.3 Homogeneización de la mezcla cruda.

La fase de homogeneización se llevó a cabo utilizando un mezclador (Fig. 6).



Fig. 6 Mezclador de mezclas crudas.

5.2.4 Clinkerización en horno planta piloto.

Se inicia la alimentación al horno piloto (Fig. 7) con la mezcla del caolín de alta alúmina hasta terminarse, continuando con la alimentación del horno con la mezcla cruda con caolín con baja alúmina y al final alimentando la mezcla cruda con la mezcla 60% de caolín con baja alúmina/40% alúmina.



Fig. 7 Horno rotatorio piloto.

Estas mezclas crudas fueron alimentadas al horno piloto como se indica en la Tabla 9.

Tabla 9. Parámetros de operación del horno de planta piloto.

Velocidad de alimentación	20 kg/h
Velocidad de rotación del horno	1.5 rpm
Estancia dentro del horno	50 min
Tiempo de calcinación	15 min

5.2.5 Trituración del clinker y moliendas final de cemento.

Trituración del clinker.

Se realiza el mismo procedimiento que en la preparación de las materias primas con el fin de reducir el tamaño del clinker para pasarlo al pulverizador de discos.

Pulverización del clinker.

Se continúa con la reducción de tamaño hasta alcanzar la malla 8 (2.36 mm) en el clinker en un pulverizador de discos marco Bico de laboratorio. Con lo cual ya puede ser alimentado el molino de bolas. Este procedimiento está bajo la norma ASTM C-430.

Moliendas y pruebas mecánicas.

En este paso la molienda de cemento consiste en seleccionar una cierta dosificación del clinker producido con un porcentaje de anhídrita de Solvay y alimentar estos materiales a un molino de bolas (Fig. 8).



Fig. 8 Molino de bolas, cemento

En la molienda de cemento se dosificó un 85% de clinker y un 15% de anhídrita artificial de Solvay, aunque debe aclararse que las dosificaciones están estrechamente relacionadas a la calidad del clinker.

Para obtener los parámetros de calidad físicos del cemento en la molienda es necesario:

Alimentar 5,500 gr. y añadirlos al interior del molino con 0.12% de aditivo Roan, el cual nos sirve para evitar que se aglomeren las partículas dentro del molino y aumentar la eficiencia de molienda.

El tiempo de molienda es por 20 minutos, 0.5 minutos de descarga y con esto logramos los rangos de tamaño de partícula, pasando a través de la malla 325 de 97.50% a 99.00%, con un índice Blaine del rango de 6100-6700.

5.2.6 Parámetros físicos.

Las principales especificaciones que controla GCC para este tipo de cementos son:

- Tamaño de partícula e índice blaine.
- Los parámetros de calidad especificados son de un de mínimo de 97.50% pasando a través de la malla 325 (Norma ASTM C430).
- En el caso del índice (Blaine, Norma ASTM C-204) el parámetro de control es de 6,000 como mínimo.

Resistencia a la compresión.

La muestras seleccionadas fueron sometidas a ensayos de resistencia a la compresión se determinó en los cubos de mortero (Fig. 9), siguiendo el procedimiento de la norma ASTM C109.La carga es aplicada usando una maquina universal. La resistencia a la compresión (en kilogramos por centímetro cuadrado) fue calculada como la máxima carga registrada (Kilogramos) dividida entre el área superficial del cubo.



Fig. 9 Preparación de moldes en cubos de morteros

Se midieron tres cubos para y para cada serie se hicieron dos repeticiones para cada serie. Para el CSA las mediciones fueron a 1.5, 3.0 y 24 horas para las curadas a temperatura ambiente y a 24 horas para las curadas a temperatura modificada, ya que la norma indica que se desmolda a 1.5 horas pero se debe dejar hasta las 3 horas antes de colocar las muestras en curado (Fig. 10) para evitar un choque térmico.



Fig. 10 Cuarto de curado de cubos de mortero.

Los parámetros especificados para este tipo de cemento son:

1.5 hora = 4,200 psi	(285 Kg/cm ²)
3.0 horas = 5,000 psi	(350 Kg/cm ²)
24 horas = 7,000 psi	(490 Kg/cm ²)

Tiempos de Fraguado:

Los parámetros especificados de acuerdo a la (Norma ASTM C476) para este tipo de cemento son:

Fraguado inicial: de 12 a 17 minutos.

Fraguado final: de 18 a 27 minutos.

6. RESULTADOS

6.1 FASE LABORATORIO.

6.1.1 Composición química de las materias primas tradicionales.

Los resultados de los análisis químicos de las materias primas tradicionales usadas por GCC fueron analizados por Fluorescencia de Rayos X y son los siguientes (Tabla 10):

Tabla 10. Composición química de las materias primas tradicionales obtenidas por fluorescencia de Rayos X.

Elemento	Caliza	Yeso	Pizarra	Arcilla	Alúmina	Hemetita
SiO ₂	2.26	2.37	58.36	40.48	20.42	9.24
Al ₂ O ₃	0.65	0.48	13.76	41.31	40.89	1.76
Fe ₂ O ₃	0.31	0.25	5.09	1.26	2.94	66.81
CaO	52.96	35.19	5.71	0.77	5.87	6.54
MgO	0.97	0.70	1.10	0.65	7.46	1.25
SO ₃	0.06	42.72	0.27	0.45	2.08	0.13
PPI	42.68	19.20	7.69	12.80	12.75	13.15
Na ₂ O	0.04	0.10	1.71	0.30	3.99	0.10
K ₂ O	0.08	0.09	2.39	1.40	1.78	1.17
A.T.	0.09	0.16	3.28	1.22	5.21	0.87

PPI = Perdida por ignición A.T.= Álcalis totales

Como se puede observar en las materias primas que utiliza GCC para la fabricación del cemento con sulfoaluminato de calcio, se tiene que utilizar dos materias primas con de Al₂O₃ y que no son propiedad de GGC. El uso de estas materias primas es con la finalidad de poder lograr en la producción del clinker el porcentaje requerido en la fase de C₄A₃S̄. Los parámetros especificados por GCC actualmente, son de 22.00%-30.00% de fase yelimita.

Actualmente con el uso de las materias primas tradicionales GCC está produciendo un cemento con sulfoaluminato de calcio de calidad.

6.1.2 Composición química de las materias primas alternas.

Los resultados de los análisis de fluorescencia de Rayos X de las materias primas alternas son las siguientes (Tabla 11):

Tabla 11. Composición química de las materias primas alternas obtenidas por fluorescencia de Rayos X.

Elemento	Anhidrita Solvay	Caolín alta Alúmina	Caolín baja Alúmina	Caolín baja Alumina60% y alúmina 40%
SiO ₂	1.16	43.2	57.38	45.60
Al ₂ O ₃	0.24	34.82	28.94	33.72
Fe ₂ O ₃	0.34	0.52	0.60	1.54
CaO	40.56	0.74	1.12	3.04
MgO	0.32	0.31	0.10	3.04
SO ₃	53.22	2.71	0.05	0.86
PPI	3.00	11.69	11.60	12.06
Na ₂ O	0.12	0.09	0.03	1.61
K ₂ O	0.04	0.45	0.14	0.80
A.T.	0.15	0.39	0.12	2.16

La cantidad de Al₂O₃ que se observa en los resultados anteriores es bajo, ya que con estos porcentajes, haciendo los diseños pertinentes se lograría obtener entre un 17.00 y un 24.00% de C₄A₃S̄ en comparación con los niveles de 22.00 a 30.00% de C₄A₃S̄ que se observan en el Clinker producido por GCC.

Utilizando el caolín de alta alúmina y la mezcla 60% de caolín baja alúmina/40.00% de alúmina se logra obtener un clinker con fase de yelimita dentro de los parámetros buscados por GCC.

6.1.3 Caracterización de productos de clinkerización.

Como se ha mencionado, los productos de clinkerización se caracterizan de dos formas:

Cal libre. Los resultados de los análisis de cal libre se presentan en las Tablas 12 a 14, en la (Fig. 11) se establece un comparativo entre las tres formulaciones.

Tabla 12. Resultados de análisis de cal libre en las muestras clinkerizadas con caolín alta alúmina.

	1200 °C	1250 °C	1275 °C	1300 °C
Caolín alta alúmina	1.09	0.73	0.30	0.25
Caolín alta alúmina	1.10	0.66	0.33	0.12
Caolín alta alúmina	1.12	0.70	0.35	0.19

Tabla 13. Resultados de análisis de cal libre en las muestras clinkerizadas con caolín baja alúmina.

	1200 °C	1250 °C	1275 °C	1300 °C
Caolín baja alúmina	0.67	0.46	0.29	0.15
Caolín baja alúmina	0.79	0.43	0.26	0.17
Caolín baja alúmina	0.75	0.40	0.23	0.12

Tabla 14. Resultados de análisis de cal libre en las muestras clinkerizadas con caolín baja alúmina (60.00%)/alúmina (40.00%).

	1200 °C	1250 °C	1275 °C	1300 °C
Mezcla 60% C/40% A	0.87	0.48	0.25	0.12
Mezcla 60% C/40% A	0.90	0.55	0.21	0.19
Mezcla 60% C/40% A	0.82	0.50	0.26	0.15

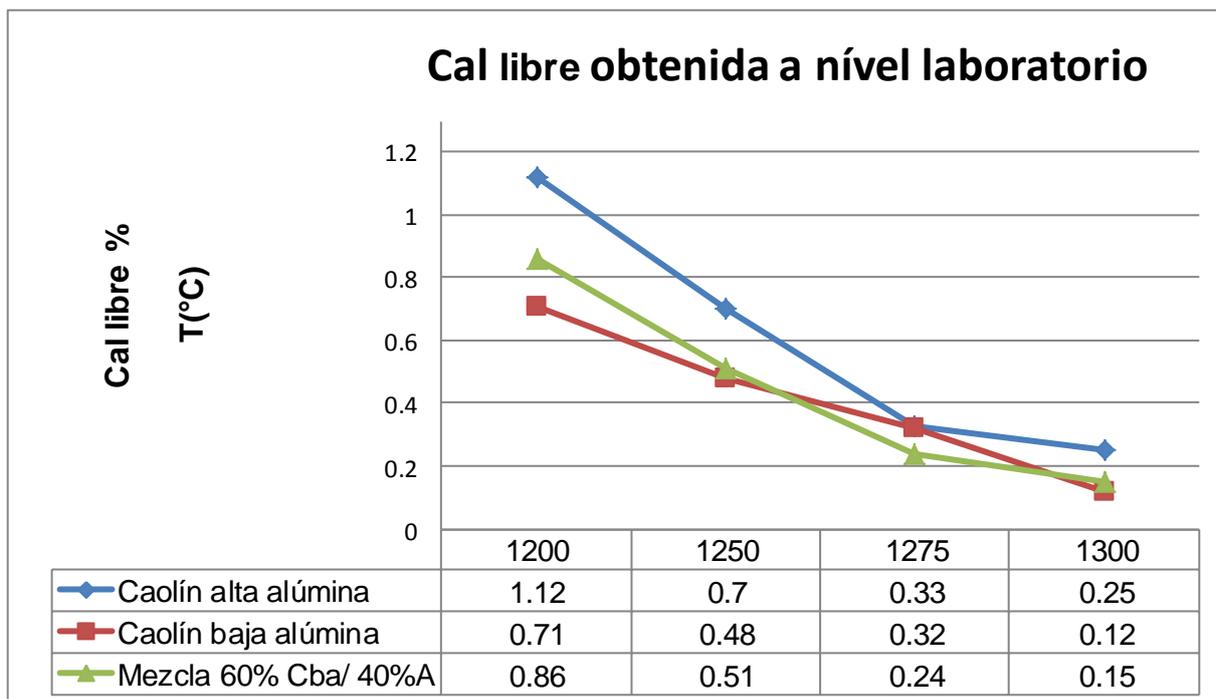


Fig. 11 Comparación de niveles de cal libre en las muestras calcinadas a partir de las tres materias primas alternas de GCC.

El proceso de producción actual de este tipo de cemento se realiza en los rangos de 1280-1300 °C y con una cal libre menor del 1.0%.

Los resultados observados en las pruebas de calcinación a diferentes temperaturas nos muestran valores de cal libre bajos desde los rangos de temperatura de 1250-1275 °C.

Esto nos indica que las mezclas crudas diseñadas serán fáciles de calcinar a menor temperatura. Esto se debe al estar utilizando un mineralizante que es la anhidrita de Solvay y que esta contiene fluorita (CaF_2) la cual nos sirve como fundente, la cual nos baja el punto de fusión de la zona de clinkerización. Cambiando probablemente la formación de fases a menos temperaturas de las normales.

Difracción de Rayos X. Después del análisis el clinker calcinado por difracción de Rayos X se obtuvieron los valores mostrados en las Tablas 15 a 18 y las Fig. 12 a 15.

Tabla 15. Porcentajes de formación de yelemita (C4A3S) en los tres tipos de clinker producidos en la calcinación con mufla.

	1200 °C	1250 °C	1275 °C	1300 °C
Caolín alta alúmina	21.95	22.34	24.08	23.15
Caolín baja alúmina	18.38	18.62	18.76	20.51
Mezcla 60C/40% A	22.54	23.01	24.76	23.01

Tabla 16. Porcentajes de formación de belita (C2S) en los tres tipos de clinker producidos en la calcinación con mufla.

	1200 °C	1250 °C	1275 °C	1300 °C
Caolín alta alúmina	53.40	52.34	51.97	51.51
Caolín baja alúmina	55.61	54.30	53.28	52.85
Mezcla 60C/40% A	67.75	66.34	65.01	64.21

Tabla 17. Porcentajes de formación del % de Anhidrita (CS) en los tres tipos de clinker producidos en la calcinación con mufla.

	1200 °C	1250 °C	1275 °C	1300 °C
Caolín alta alúmina	1.41	3.09	3.69	1.90
Caolín baja alúmina	3.11	2.47	4.56	2.33
Mezcla 60C/40% A	3.65	3.98	4.31	6.56

Tabla 18. Porcentajes de formación de aluminato ferrito tetracálcico (C4AF) en los tres tipos de clinker producidos en la calcinación con mufla.

	1200 °C	1250 °C	1275 °C	1300 °C
Caolín alta alúmina	4.25	4.39	4.33	4.33
Caolín baja alúmina	4.10	4.24	4.50	4.62
Mezcla 60C/40% A	4.38	4.86	5.23	4.54

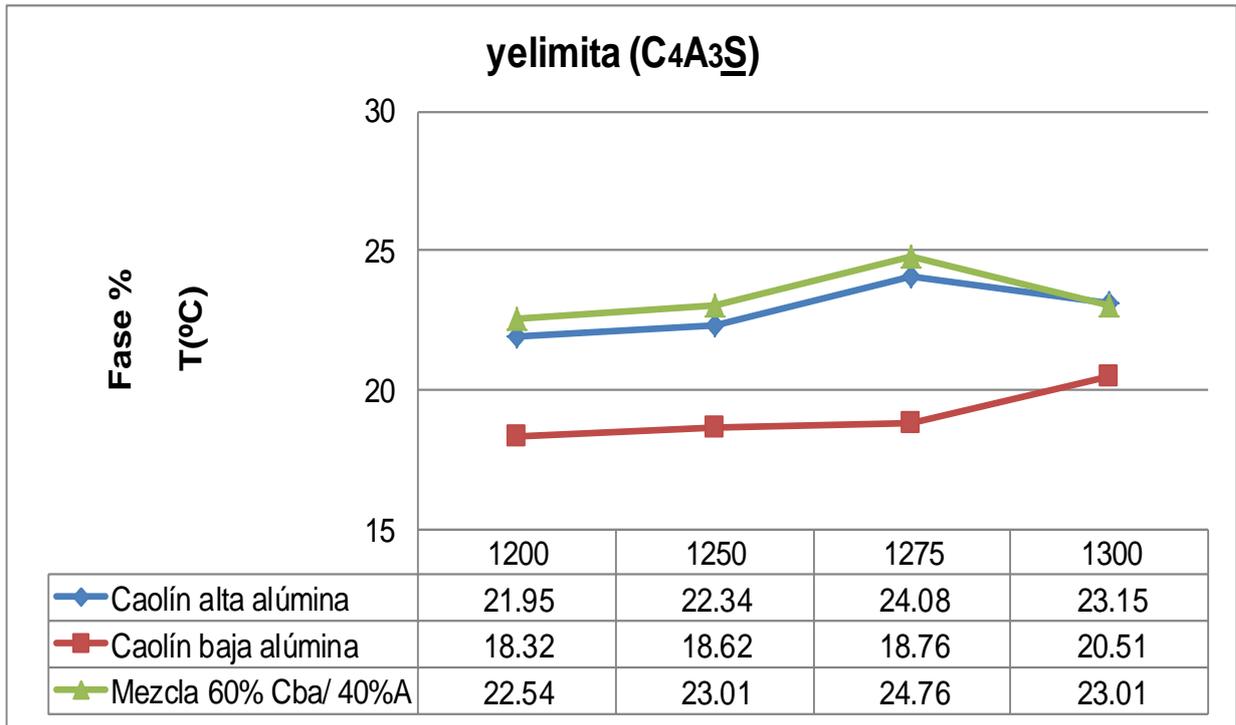


Fig. 12. Comportamiento en porcentajes de formación de la fase yelimita en los tres clinkerés calcinados a nivel laboratorio.

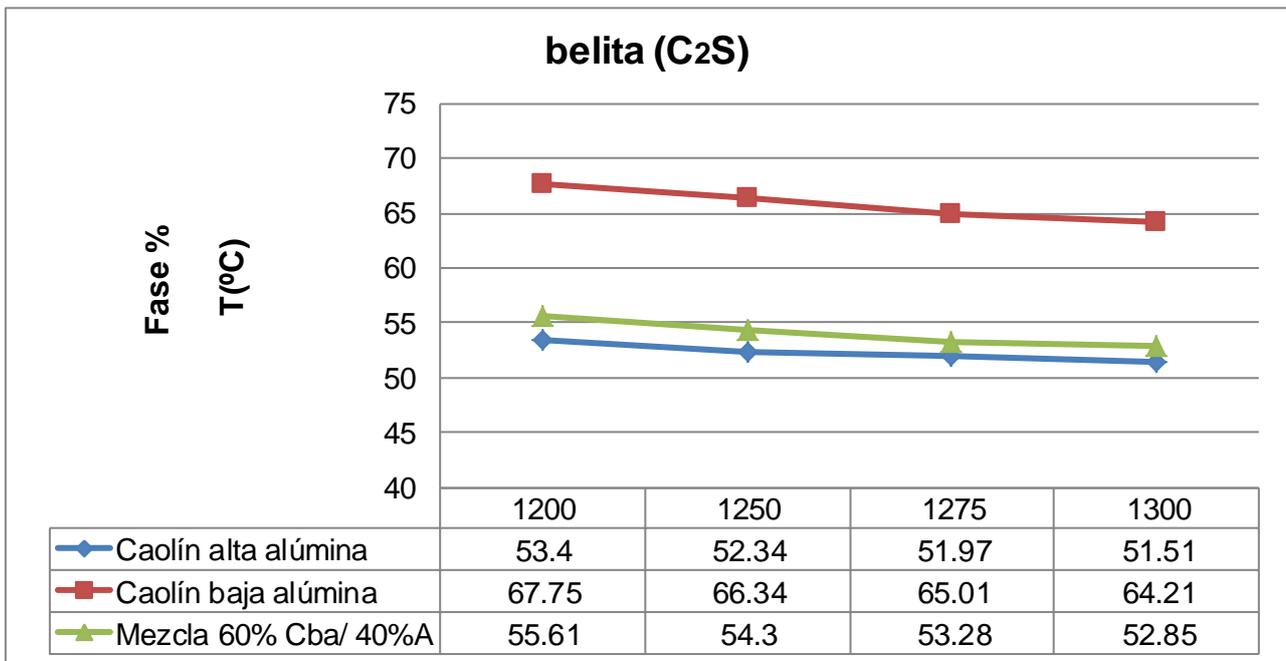


Fig. 13. Comportamiento en porcentajes de formación de la fase belita en los tres clinkerés calcinados a nivel laboratorio.

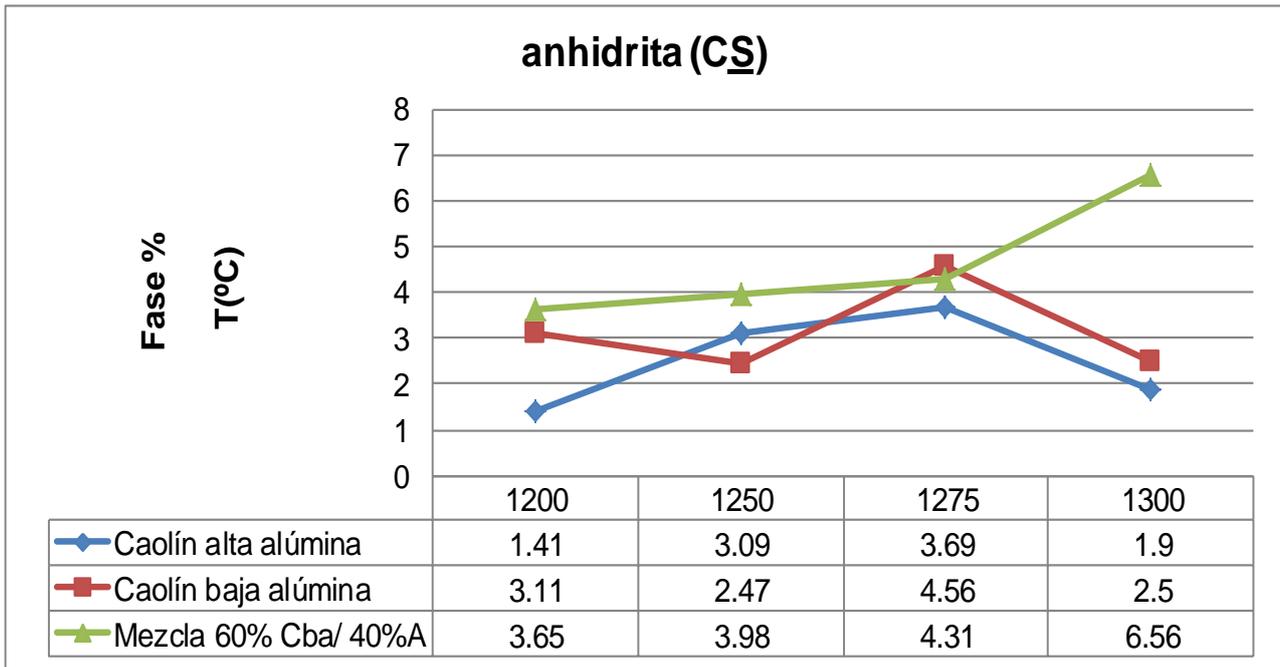


Fig. 14. Comportamiento en porcentajes de formación de la fase anhidrita en los tres clinkeres calcinados a nivel laboratorio.

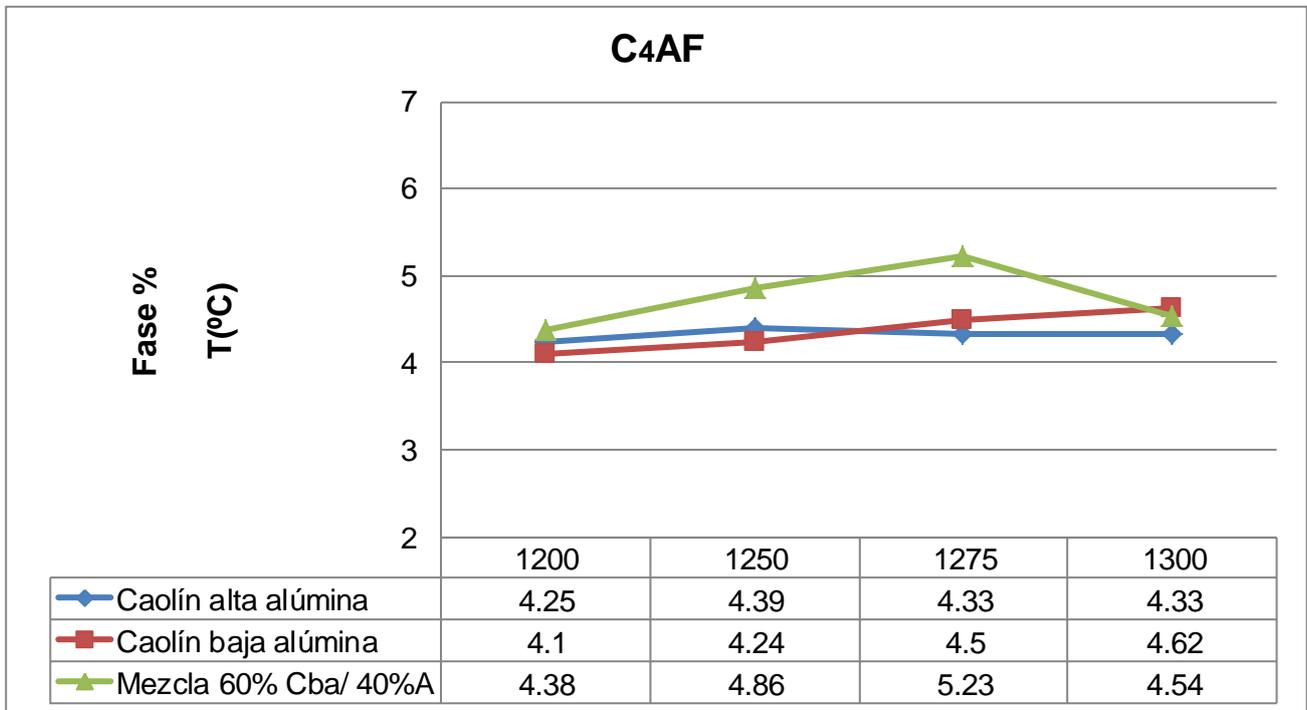


Fig. 15. Comportamiento en porcentajes de formación de la fase C₄AF en los tres clinkeres calcinados a nivel laboratorio.

Las fases principales a controlar en la producción de este cemento son la yeelimita ($C_4A_3\underline{S}$) en los rangos de control que van de 22.00%-30.00% y el porcentaje de anhidrita ($C\underline{S}$) que van de los rangos del 5.00%-9.00%.

Analizando los resultados obtenidos en la difracción de rayos X, observamos:

Que en todos los caso se forma la fase de yeelimita ($C_4A_3\underline{S}$), esto quiere decir que la materia prima seleccionada si produce esta fase deseada.

En todos los casos se forma % anhidrita, arrojando valores “bajos” a los esperados, esto se corregirá aumentando el contenido de SO_3 de la mezcla cruda, el valor bajo seguramente se debe a que operamos con temperaturas altas y se volatilizó el azufre.

En los clinker diseñados con anhidrita, el que nos aporta los mejores resultados en las dos fases es la mezcla del 60% caolín baja alúmina/40% alúmina (1275-1300 °C).

Los clinker que logran obtener el porcentaje buscado en la fase de yeelimita ($C_4A_3\underline{S}$), son únicamente los producidos con caolín alta alúmina (1275 – 1300 °C) y la mezcla del 60.00% caolín baja alúmina/40.00% alúmina (1275 – 1300°C).

El clinker que nos arroja los valores más bajos en la fase yelimita y % anhidrita es la muestra del caolín baja alúmina.

6.2 FASE PLANTA PILOTO.

6.2.1 Control de molienda en la mezcla cruda en el molino piloto.

En la Tabla 19 mostramos los valores de los tamaños de partícula de la mezcla cruda que pasa la malla 200 de cada una de las moliendas de crudo en Planta Piloto. El parámetro establecido por GCC es de 82.00%-84.00%.

Las moliendas realizadas en el molino piloto fueron 14 moliendas y la mayoría de ellas dentro de parámetros de calidad. Únicamente un valor en la finura malla 200 se encuentra fuera de control.

Tabla 19. Se presenta el control de la molienda en el molino piloto de la mezcla cruda.

	Molienda 1 M-200	Molienda 2 M-200	Molienda 3 M-200	Molienda 4 M-200	Molienda 5 M-200
Caolín alta alúmina	83.45	83.22	82.99	83.01	
Caolín baja alúmina	82.45	83.12	82.37	83.44	83.11
Mezcla 60C/40% A	84.12	83.23	83.77	83.43	82.55

6.2.2 Control de clinkerización de las muestras en la planta piloto.

El control de clinkerización de las muestras producidas en el horno de planta piloto, se realizó alimentando cada hora la mezcla cruda y al clinker producido cada hora también, se le determina su calidad evaluando el porcentaje de cal libre, la cual se busca mantener con valores inferiores a 1.0%, valor especificado por GCC.

Tablas 20, 21 y 22. Composición química de las mezclas crudas alimentadas al horno piloto por fluorescencia de Rayos X.

Tabla 20. Se presenta la variación del análisis químico de la mezcla cruda alimentada al horno piloto.

	Mezcla cruda con caolín alta alúmina								
Hora	% SiO₂	% Al₂O₃	% Fe₂O₃	% CaO	% MgO	% SO₃	% K₂O	% Na₂O	% PPI
M-1	13.61	10.16	1.04	35.72	0.68	9.84	0.01	0.19	26.96
M-2	13.58	10.02	1.03	35.56	0.65	9.67	0.01	0.2	26.73
M-3	13.63	10.11	1.06	35.71	0.66	9.8	0.01	0.19	26.81
M-4	13.57	10.13	1.04	35.69	0.67	9.79	0.01	0.18	26.86
Promedio	13.6	10.1	1.04	35.67	0.66	9.77	0.01	0.19	26.84
σ	0.03	0.06	0.01	0.07	0.01	0.07	0	0.01	0.1

Tabla 21. Se presenta la variación del análisis químico de la mezcla cruda alimentada al horno piloto.

	Mezcla cruda con caolín baja alúmina								
Hora	% SiO₂	% Al₂O₃	% Fe₂O₃	% CaO	% MgO	% SO₃	% K₂O	% Na₂O	% PPI
M-1	18.03	8.25	1.37	35.6	0.51	9.3	0.1	0.01	27.43
M-2	18.1	8.28	1.36	35.56	0.53	9.27	0.1	0.01	27.37
M-3	18.2	8.44	1.33	35.45	0.54	9.27	0.1	0.01	27.28
M-4	18.03	8.25	1.36	35.48	0.54	9.25	0.01	0.02	27.3
M-5	18.08	8.23	1.37	35.38	0.57	9.24	0.1	0.02	27.19
Promedio	18.09	8.29	1.36	35.49	0.54	9.27	0.08	0.01	27.34
σ	0.07	0.08	0.02	0.09	0.02	0.02	0.04	0.00	0.09

Tabla 22. Se presenta la variación del análisis químico de la mezcla cruda alimentada al horno piloto.

	Mezcla cruda con 60% caolín baja alúmina/40% alúmina								
Hora	% SiO₂	% Al₂O₃	% Fe₂O₃	% CaO	% MgO	% SO₃	% K₂O	% Na₂O	% PPI
M-1	13.92	10.53	1.41	35.31	1.15	10.35	0.14	0.03	27.01
M-2	14.02	10.73	1.42	35.41	1.18	10.36	0.14	0.04	27.12
M-3	14.01	10.66	1.43	35.6	1.17	10.42	0.14	0.05	27.26
M-4	13.84	10.54	1.41	53.45	1.14	10.34	0.14	0.04	27.11
M-5	13.89	10.57	1.4	35.4	1.15	10.37	0.14	0.03	27.08
Promedio	13.94	10.61	1.41	35.43	1.16	10.37	0.14	0.04	27.12
σ	0.08	0.09	0.01	0.11	0.02	0.03	0	0.01	0.09

Como se puede observar en los valores de análisis químicos de la mezcla cruda alimentada al horno la variación de cada hora es mínima en las diferentes mezclas crudas.

6.2.3 Caracterización del clinker por cal libre y difracción de rayos X.

La cantidad total de material producido por cada una de las mezclas se resume en la (Tabla 23):

Tabla 23. Clinker producido por el horno (en kg) en planta piloto a diferentes temperaturas

	1240 °C	1250 °C	1260 °C	1275 °C	TOTAL
Caolín alta alúmina	8.45	10.50	9.45	10.18	38,58
Caolín baja alúmina	20.20	30.43	22,23	-	72.86
Mezcla 60%/40%	21.90	35.90	10.23	-	68.03

Tabla 24. Cal libre producida en planta piloto en base al control de temperatura.

	1240 °C	1250 °C	1260 °C	1275 °C	Promedio
Caolín alta alúmina	0.58	0.32	0.22	0.12	0.31
Caolín baja alúmina	0.50	0.32	0.12		0.31
Mezcla 60%/40%	0.35	0.28	0.10		0.24

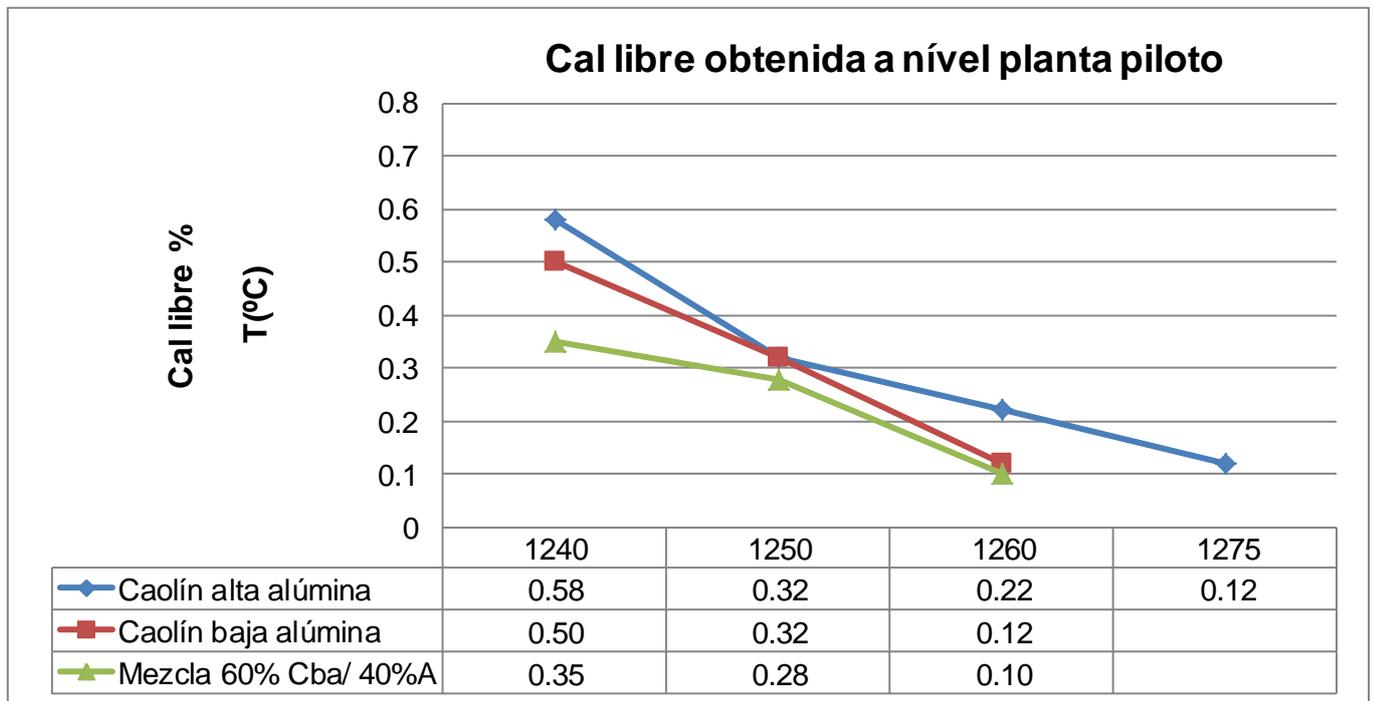


Fig. 16 Resultados comparativos de cal libre en las muestras calcinadas a diferentes temperaturas en el horno piloto de las tres mezclas crudas diseñadas.

La calcinación se inicia con la mezcla cruda del caolín alta alúmina en un periodo de alimentación al horno de 4 horas. Se inicia con temperatura de 1275 °C a las 2 primeras hora, bajando hasta 1240 °C por tener baja cal libre, en promedio 0.31% (Tabla 24).

Se continúa con la segunda mezcla cruda del caolín baja alúmina por un período de 8 horas, iniciando con una temperatura de 1260 °C a las 2 hora se cambia a 1250 °C y se continúa hasta terminar por un período de 4 horas a 1240 °C al tener bajas cales libre en promedio 0.31% (Tabla 24).

Se continúa con la tercera mezcla cruda la mezcla 60% caolín baja alúmina/40% alúmina por un período de 8 horas, iniciando con una temperatura de 1260 °C a las 2 hora se cambia a 1250 °C y se continua hasta terminar por un periodo de 4 horas a 1240 °C por tener bajas cales libre en promedio 0.24% (Tabla 24).

Con el comportamiento de la cal libre a la temperatura de 1240 °C nos indica que las mezclas crudas requiere bajar más la temperatura de clinkerización a un rango de 1200 °C y se mantendrán las cales libres dentro de los parámetros de calidad (Fig. 16).

El Clinker obtenido a las diferentes temperaturas en planta piloto fue analizado por difracción de Rayos X y se obtuvieron los siguientes patrones de difracción (ver Fig. 17,18 y 19).

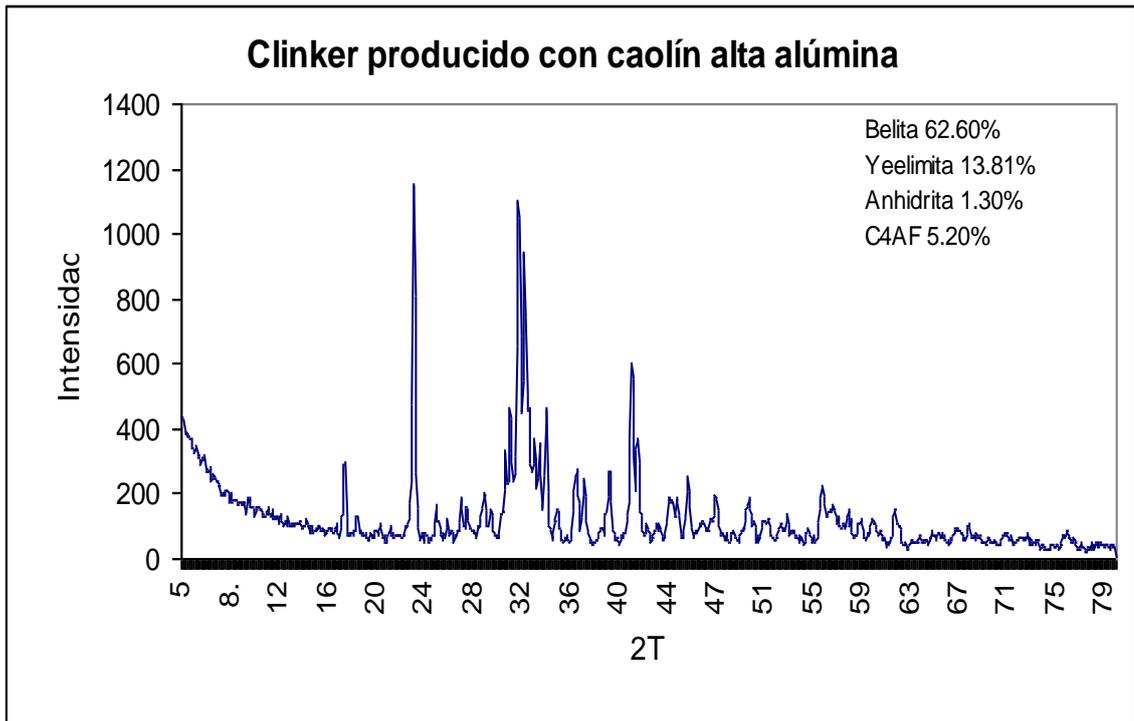


Fig. 17 Patrón de difracción mostrando las fases principales del clinker producido con caolín alta alúmina.

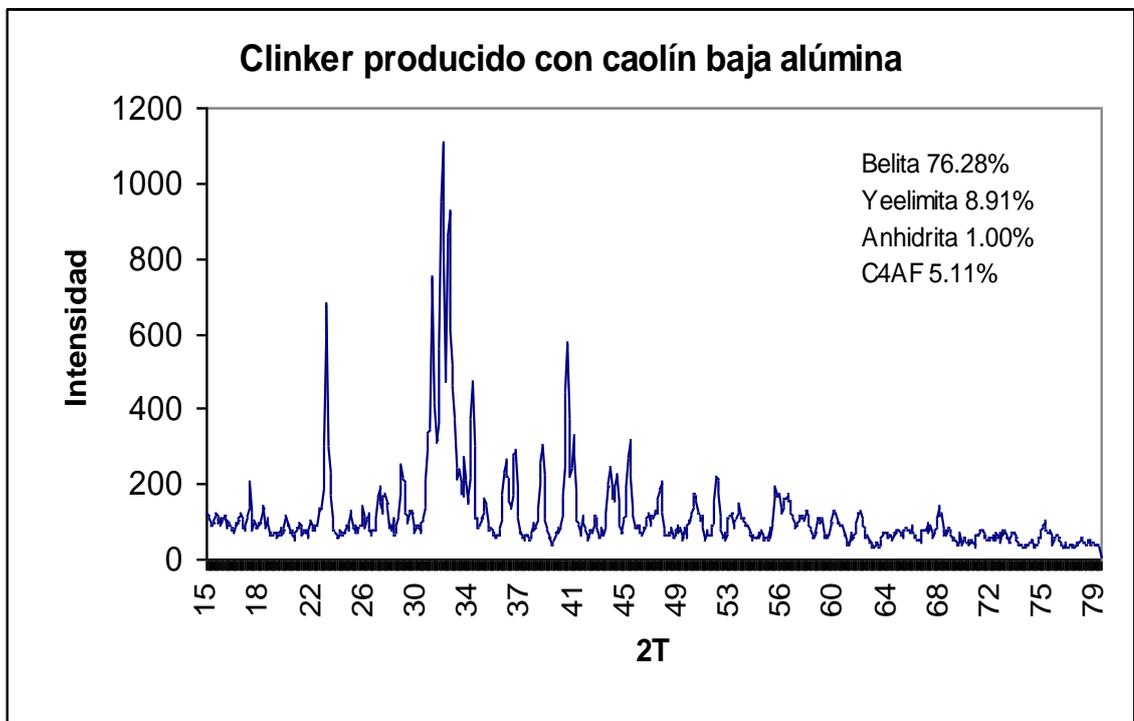


Fig. 18 Patrón de difracción mostrando las fases principales del clinker producido con caolín baja alúmina.

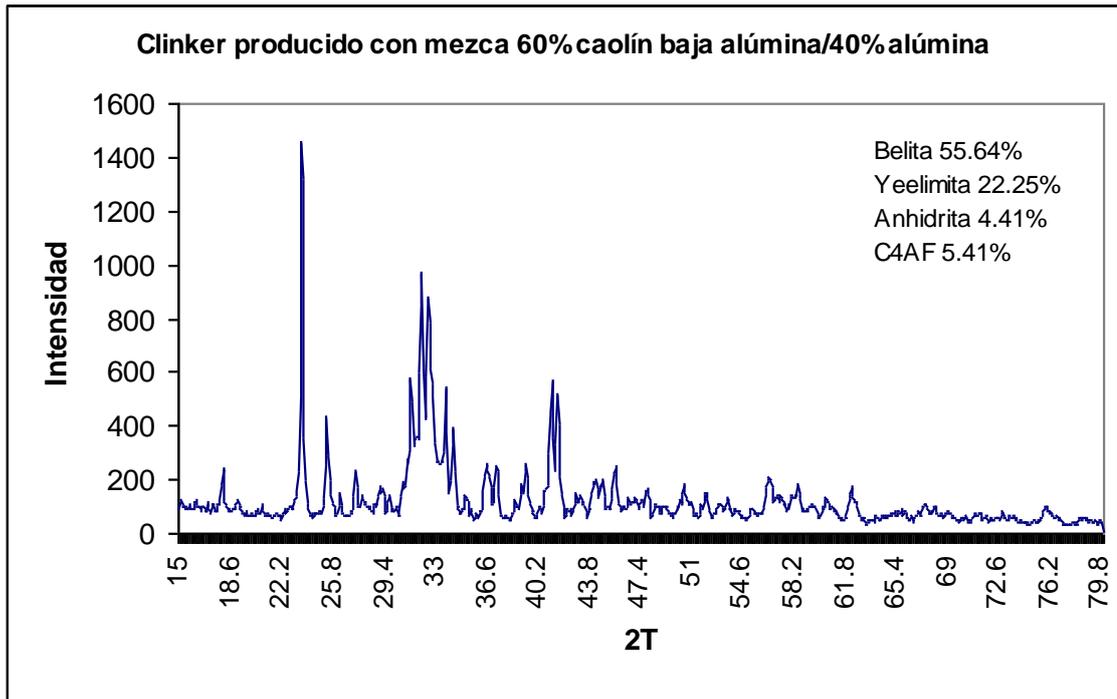


Fig. 19 Patrón de difracción mostrando las fases principales del clinker producido con 60% caolín baja alúmina/40% alúmina.

Con los resultados obtenidos en el clinker de la mezcla cruda con caolín alúmina alta y mezcla cruda con caolín baja alúmina se observa que no se tiene descarbonatación de las muestras y, por lo tanto, todo el CaO que no esté formando parte del sulfoaluminato o de la anhidrita estará en forma de caliza y no podrá ser detectado por esta prueba. El problema de este mal cocimiento no es la presencia de las fases en sí, sino la ausencia de yeelimita debido a que no hayan reaccionado.

Como segundo punto tenemos la ausencia de anhidrita en el clinker. Esto pudo deberse a varias razones: La de mayor importancia es que la temperatura alta en la zona de clinkerización volatilizó el SO_3 disminuyendo el % de anhidrita en el clinker. Esto se observa en la cantidad de SO_3 obtenida en los clinker de 4.90% y 3.29%.

Ahora bien, las cantidades de fase yeelimita presentes son mucho menores a las obtenidas en laboratorio, y esto, naturalmente se debe a la presencia de material crudo en el clinker.

El cambio al utilizar la anhidrita de Solvay como mineralizante es de estudiar en que nos cambia la formación de las fases al bajar la temperatura de clinkerización de estas mezclas crudas.

6.2.4 Pruebas mecánicas del cemento.

Como ya se mencionó se obtienen tres tipos diferentes de clinker y a cada uno se le realizó su molienda, para evaluar sus propiedades mecánicas (Tabla 25 y Fig. 20).

Tabla 25. Desarrollo de resistencia del cemento con sulfoaluminato de calcio obtenido en las moliendas del Clinker calcinado en el horno piloto.

Pruebas	Dosificación Molienda %			Resistencias a la Compresión (Kg/cm ² .)						Finura	
	Clinker	Yeso	Anhidrita	1.5 horas	3.0 horas	24.0 horas	3 días	7 días	28 días	M-325	Blaine
TESTIGO	92.00	6.00	6.00	295	408	457	490	570	634	98.32	6001
M-1	85.00		15.00	136	159	295	310	496	590	99.01	7903
M-2	85.00		15.00	60	90	150	190	200	395	99.13	6821
M-3	85.00		15.00	93	135	275	376	554	699	98.38	6800

Como se observa en los resultados obtenidos en la molienda de cemento se tuvo que incrementar hasta el 15.00% de anhidrita para poder compensar el bajo % de anhidrita en el clinker producido.

Las resistencias obtenidas en la muestra del cemento producido con caolín alta alúmina y cemento producido con mezclado 60% caolín baja alúmina/40% alúmina, son bajas a las primeras horas, incrementándose y logrando la resistencia esperada a las 24 horas en 7 días y a 28 días se logró las resistencias mayores que el testigo (699 kg/cm² vs 634 kg/cm²).

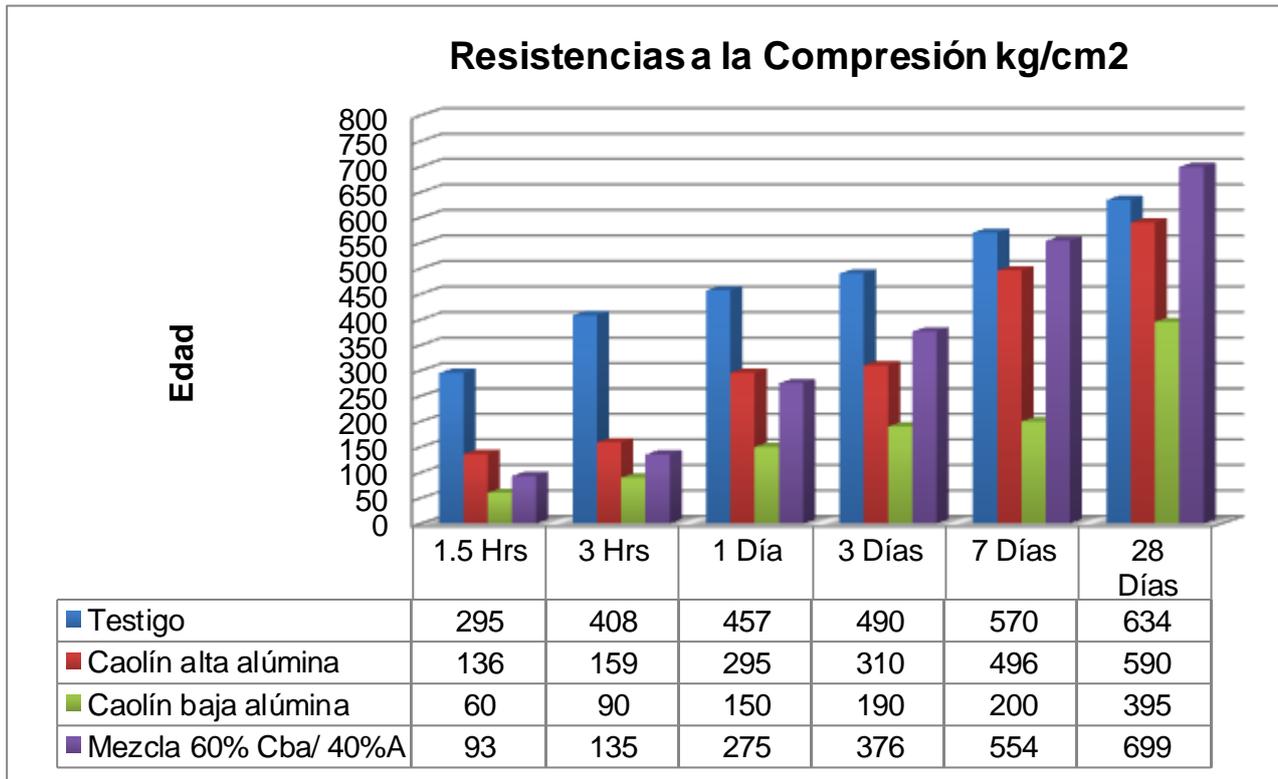


Fig. 20 Relación entre las resistencias del cemento testigo y de los cementos obtenidos en la moliendas del clinker obtenido en el horno piloto.

En el cemento producido con caolín alta alúmina no se logra incrementar las resistencias a edades tempranas, si logrando su incremento a edades largas de 28 días, logrando un cemento belítico de sulfoaluminato con resistencias cercanas al testigo y mejores resistencias que las de un cemento CPO.

En el cemento producido con caolín baja alúmina no se logra incrementar las resistencias a edades tempranas, ni a edades a 28 días (395 kg/cm²). Pero si se logró mayor resistencias a 28 días que un cemento CPO (380 kg/cm²).

Tabla 26. Resultados del comportamiento durante las pruebas de molienda en los tiempos de fraguado y expansión.

Muestras	Tiempos de Fraguado (min.)		Expansión		
	Inicial	F. Final	1.5 horas	3.0 horas	24 horas
Testigo	19	24	4	4	4
Cemento caolín alta alúmina	11	27	0	0	0
Cemento caolín baja alúmina	8	14	0	0	0
Cemento 60% cba/40% alúmina	12	20	0	0	0

Los tiempos de fraguado en los tres cementos producidos (Tabla 26) son similares a los de un cemento con sulfoaluminato de calcio típico. Lo que se observa como un logro es que no se le observó expansión en ninguno de los tres cementos y en el testigo si cuenta con expansión.

7. CONCLUSIONES

Después del desarrollo de los experimentos podemos concluir lo siguiente:

- La cantidad del Al_2O_3 contenida en el caolín de alta alúmina y baja alúmina no es suficiente para lograr una formación óptima de yelimita ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$), y por tal motivo se realizó la mezcla del 60% del caolín de baja alúmina por el 40% de alúmina.
- En el presente trabajo se demuestra que el caolín alta alúmina, alúmina y el fosfoyeso pueden utilizarse para la preparación de crudos para la obtención de clinker de sulfoaluminato de calcio y es técnicamente utilizable para la fabricación del cemento de sulfoaluminato de calcio.
- Se sintetizó un clinker de $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ a partir de desechos industriales a una temperatura de 1200 °C. Observándose a dicha temperatura cal libre baja, por lo que nos pide bajar la temperatura de clinkerización a 1150 °C.
- Se deben de realizar ajustes a los diseños para optimizar la formación de las fases deseadas de acuerdo a los resultados diferentes que se tuvieron a nivel laboratorio y nivel planta piloto.
- Las cales libres bajas en los diferentes clinker no es factor decisivo para tomar decisiones ya que los porcentajes de las fases de yelimita y % de anhídrita fueron muy bajos.
- Los parámetros bajos en la yelimita y % anhídrita pudieron haber sido un factor en el cocimiento alto en el horno piloto.
- Tomando en cuenta los clinker representativos de cada mezcla cruda, podemos concluir que aquellos con menor cantidad de fase yelimita son menos reactivos y debe de llevarse a una finura mayor, pero asimismo, son más deficientes de anhídrita y requieren una mayor cantidad de anhídrita para completar la reacción de hidratación. Una vez satisfecha la reacción, cualquier cantidad de anhídrita adicional decrementará las resistencias mecánicas.

- No se observaron expansiones durante el periodo de curado, por lo que podemos concluir que las dosificaciones de yeso fueron adecuadas.

- En el clinker obtenido con la mezcla de 60.00% con caolín baja alúmina y el 40% de alúmina los valores en la fase de yelimita y % de anhidrita fueron muy aceptables a lo que se busca en este tipo de cemento. Con esto se logró mejores resistencias en comparación a los otros dos clinker.

- La mezcla cruda alimentada al horno piloto su variación fue mínima ya que se logró la homogenización en cada una de las tres mezclas.

8. RECOMENDACIONES

- Una mejora muy significativa sería poder contar con un difractómetro de rayos X para monitorear la formación de fases durante la clinkerización, así poder hacer las mejoras necesarias al proceso sin tener que esperar a que las pruebas hayan concluido.
- Realizar un estudio sobre las fases intermedias de sulfoaluminato, para poder evaluar su presencia y en el clinker conocer cuál de ellos no está provocando las resistencias bajas a edades tempranas.
- Realizar un rediseño de las mezclas crudas para obtener los resultados que se lograron a nivel laboratorio y no en las pruebas a nivel piloto.
- Hacer un estudio formal de los efectos de la anhidrita de Solvay a nivel concreto.

9. BIBLIOGRAFÍA

- 1 F.M. Lea, The Chemistry of Cement and Concrete (Londres, Arnold, 1970).
- 2 A.M. Neville, Tecnología del Concreto, tomo 1; IMCYC, 1977,1984, págs. 122-132.
- 3 P. Lhopitallier,"Calcium aluminates and high-alumina cement, "ibid, Pages. 1007-1033.
- 4 Classen, Bruno; Colombet, Pierre. (Ciments Francais, Fr.)."Fabrication of calcium Sulfoaluminato clinker free of iron oxides and free lime for use in white cement Brinders." Hassan Kunbargi. Rapid hardenening, ultra-high early strength portland-type cement compositions, novel clinkers and methods for their manufacture which reduce harmful gaseous emissions." Patent No.: US6, 406,534B1 Jun. 18, 2002.
- 5 Li, Xiuying; Tong, Xueli; Fan, Jiajun; Xue, Junqian."Composition and manufacture of alite Calcium aluminosulfate cement". (Construction Material Science Research Academy, Peop. Rep. China). Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu (1987), 11 pp.
- 6 Anna Emanuelson, Staffan Hasen, Erik Viggh, A comparative study of ordinary and Mineralized Portland cement clinker from two different production units, Part I: Composition And hydration of the clinkers, CEMENT AND CONCRETE RESEARCH, Vol.-33, ppg1613- 1621, Pergamon, SE-20061, Malmo, Sweden, 2003.
- 7 Anna Emanuelson, Staffan Hasen, Erik Viggh, A comparative study of ordinary and Mineralized Portland cement clinker from two different production units, Part II: Composition And hydration of the clinkers, CEMENT AND CONCRETE RESEARCH, Vol.-33, ppg1623-1630, Pergamon, SE-20061, Malmo, Sweden, 2003.
- 8 Taylor H. F. W., "Cement Chemistry", Academic Press, London, 1990.

- 9 Morsli K., de la Torre A., Zahir M., Aranda M., "Mineralogical phase analysis of alkali and sulfate bearing belite rich laboratory clinkers". Cement and Concrete Research. Vol. 37, 639-646, 2007.
- 10 Sahu S., Majiling J., "Preparation of sulphoaluminate belite cement from fly ash". Cement and Concrete Research. Vol. 24, No. 26 1065-1072, 1994.
- 11 Puertas F., Barba A., Gazulla M. F., Gómez M. P., Palacios M., Martínez-Ramírez S. "Ceramic wastes as raw materials in portland cement clinker fabrication: Characterization and alkaline activation". Materiales de Construcción. Vol. 56, 281, 73-84, 2006.
- 12 Popescu C. D., Muntean M., Sharp J. H., "Industrial trial production of low energy belite cement". Cem. Concr. Compos. 25 (7) 689-693, 2003.
- 13 Odler I., Zhang H., "Investigations on high SO₃, Portland clinkers and cements I.Clinker synthesis and cement preparation". Cement and Concrete Research. 26 (9),1307-1313, 1996.
- 14 Majiling J., Sahu S., Vina M. y Della M. Roy. "Relationship between raw mixture and mineralogical composition of sulphoaluminate belite clinkers in the system CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-SO₃". Cement and Concrete Research. Vol. 23, 1351-1356, 1993.
- 15 Janotka I., Krajci L., "Resistance to freezing and thawing of mortar specimens made from sulphoaluminate-belite cement". Bull. Mater. Sci. Indian Academy of Sciences.Vol. 23, No. 6, 521-527, 2000.
- 16 Hewlett P. "Lea's chemistry of cement and concrete". Elsevier Science & Technology books. 4th Edition, 2004.
- 17 Coordinación General de Minería, Dirección General de Promoción Minera, "Perfil de Mercado de Caolín". 2007.
- 18 Hlaváček J., "The technology of glass and ceramics. An Introduction", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York. 1983.
- 19 Norma Mexicana NMX-C-414-ONNCCE-2004

- 20 Norma ASTM C 114-05
- 21 Dan E., Janotka I. "Chemical resistance of portland cement, blast-furnace slag portland cement and sulphoaluminate-belite cement in acid, chloride and sulphate solution: some preliminary results". *Ceramics – Silikáty* 47 (4) 141-148. 2003.
- 22 Janotka I., Krajci L., Mojumdar S. "Performance of sulphoaluminate-belite cement with high C4A3S content". *Ceramics – Silikáty* 51 (2) 74-81. 2007.
- 23 Davidovits J. "Emerging technologies symposium on cement and concretes in the global environment". Portland Cement Association. 1993.
- 24 Tufekci M. et al., *Cement and Concrete Res.* 27, 1713. 1997.
- 25 Lawrence C.D., en *Leas's chemistry of cement and concrete*. Arnold. 1997.
- 26 Daube J., Bakker R., *Blended cement ASTM STP 897*, G. Frohnsdorff, ed. (ASTM, Philadelphia) p. 5. 1986.
- 27 Escalante J.I., *Cement and Concrete Res.* 2001.
- 28 Segre N., Joekes I., *Cement and Concrete Res.* 30, 1421, 2000.
- 29 Uchikawa H., *Ceramics Transactions* 40, 143, 1994.
- 30 Shi C., Quian Ji., *Resources, Conservation and Recycling* 29, 195, 2000.
- 31 Bentur A., Kovler A.K., *Advances in Cement Research* 25, 752, 1995.
- 32 Guerrero A., Goñi S., Campillo I., Moragues A., "Belite cements clinker from coal fly ash of high Ca content. Optimization of synthesis parameters", *Inst. Constr. Sci. Eduardo T., Spain*.
- 33 Guerrero A., Goñi S., Macias A., y Luxán M.P., "Hydraulic activity and microstructural characterization of new fly ash-belite cements synthesized at different temperatures", *Inst. Constr. Sci. Eduardo T., Spain*.
- 34 Raupp-Pereira F., James Ball R., Rocha J., Joao A., "New wasted based clinkers: Belite and lime formulations". *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 511-521.

- 35 Singh M., Kapur P. C., Pradip. "Preparation of calcium sulphoaluminate cement using fertiliser plant wastes". *Journal of Hazardous Materials* 157, 106-113. 2008.
- 36 Bernardo G, Telesca A., Valenti G., "A porosimetric study of calcium sulfoaluminate cement pastes cured at early ages", *Cement and Concrete Research* 36, 1042-1047. 2006.
- 37 Sahu S. "Developments in low energy clinkers". *Ceramics-Silikáty*. 8: 191-200. 1994.
- 38 Sahu S., Majiling J., "Preparation of sulphoaluminate belite cement from fly ash". *Cement and Concrete Research*. Vol. 24, No. 26 1065-1072, 1994.
- 39 Sudoh, G., Ohta T., and Harada H., 7th Int. Cong. On Chem. Of Cem., V-152, Paris, 1980.
- 40 Dovál M., Palou M., Kovár V. "Heat evolution and mechanism of hydration in $\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ system". *Ceramics-Silikáty* 49 (2) 104-108. 2005.
- 41 Winnefeld F., Bariag S. "Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite". *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009.
- 42 Janotka I., Krajci L., Mojumdar S. "Influence of portland cement addition to sulphoaluminate-belite cemento n hydration and mechanical properties of hardened mortars". *Ceramics-Silikáte* 46 (3) 110-116. 2002.
- 43 ASTM C 305-82, "Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Pastes and Mortars of Plastic Consistency" 1990 Annual Book of ASTM Standards, 04-01.
- 44 ASTM C1038-95, Standard Test Method for Expansion of Portland Cement Mortar Bars Stored in Water.
- 45 ASTM C109-86, Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2 in. Or 50-mm Cube Specimens), 1990 Annual Book of ASTM Standards, 04-01.

- 46 ASTM C114-00, Standard Test Methods for chemical Analysis of Hydraulic Cement 1990 Annual Book of ASTM Standards, 04-01.
- 47 ASTM C187-98, Standard Test Method for Normal Consistency of Hydraulic Cement 1999 Annual Book of ASTM Standard, 04-01.
- 48 ASTM C490-00, Standard Practice for Use of Apparatus for the Determination of Length Change of Hardened Cement Paste, Mortar, and Concrete, 1990 Annual Book of ASTM Standards, 04-01.
- 49 Beretka J., Marroccoli M., Sherman N. y Valenti G.L.; 1996. The influence of C4A3S content and w/s ratio on the Performance of Calcium Sulfoaluminate-based Cement; Cement and Concrete Research, Vol 26 No II.
- 50 Mehta P. K., 1980. World Cement Technology, Vol 11 (4), 166.
- 51 Taylor, H.F.W. (1997):<< Cement chemistry >>, 2nd Ed., Thomas Telford, London.
- 52 Kurdowski, W., George C. and Sorrentino F. (1986), <<Special cement>>, Proceeding of the 8th International Congress on Chemistry of Cement, Río de Janeiro, Brazil, Vol. I, P. 293-318.
- 53 Arjunan P., M.R. Silsbee and Roy D.M. (1999): Sulfoaluminate belite cement from low- calcium fly ash and sulfur-rich and other industrial by products>>. Cement and Concrete Research. Vol. 29, p. 1.305-1.311.
- 54 Valenti, G.L., Santoro L. and Garofano, R. (1987): High-temperature synthesis of calcium sulfoaluminate from phosphogypsum>>, Thermochemica Acta, No 113, p. 269-275.