

CURSO:

# QUÍMICA DEL CEMENTO

Quím. Farm. Nancy Prato  
Abril 2007

ANCAP  
DIV. PORTLAND  
PTA. PAYSANDU

LABORATORIO

# Introducción:

## ❖ 1-Breve reseña histórica:

- El cemento ha jugado un papel clave como material de construcción a lo largo de la historia de la humanidad, y ha sido utilizado, junto con el hormigón, en grandes obras civiles desde la antigüedad hasta el momento actual.
- El cemento portland fue patentado en 1824 (Joseph Aspdin). La primer producción a escala industrial tuvo lugar en Inglaterra, en 1845, en hornos verticales. Los primeros hornos rotatorios fueron introducidos alrededor de 1895.
- Desde finales del siglo XIX, el hormigón constituido en base a cemento portland se ha convertido en un material de construcción ampliamente utilizado y apreciado.

## ❖ 2-Panorama actual

- Actualmente, la industria cementera es de las industrias mineras más grandes del mundo, siendo la producción mundial de 1420 millones de toneladas. Los mayores productores son China, el resto los países asiáticos, Europa, Estados Unidos y Japón. (aprox. 85% de la producción mundial).
- Los cuatro grupos de compañías de Europa (Holderbank, Lafarge, Heidelberg e Italcementi), junto con la compañía mexicana Cemex, constituyen los cinco productores líderes a nivel mundial. Ellos, como otros, han incursionado en subsectores de la industria de la construcción, como fabricación de aditivos, productos de hormigón, etc.
- Es un industria que requiere una gran inversión inicial, por lo que resultan viables las unidades de gran volumen de producción. Hoy en día, un horno típico produce 3000 ton de clinker por día. (1.000.000 de ton al año).
- El consumo de cemento per cápita es un indicador de estándar económico de la sociedad.

(Fuente: Cembureau, 1995)

# Definiciones generales:

## ❖ 1-Cemento

El cemento es un polvo finamente dividido, inorgánico, no metálico, con propiedades ligantes, que al mezclarse con agua, desarrolla propiedades hidráulicas, es decir forma una pasta que endurece y desarrolla resistencia. Esta propiedad se debe a la presencia de hidratos de silicatos cálcicos, resultado de la reacción química entre el agua y los constituyentes del cemento.

CEMENTO = AGLOMERANTE HIDRAÚLICO

## ❖ 2-Hormigón:

Es el material de construcción más utilizado en las grandes obras de infraestructura (represas, puentes, carreteras, plantas de tratamiento de agua, pozos petrolíferos) y en la arquitectura de edificios. Junto con el acero, son los materiales base de la Ingeniería Civil.

Es una “Piedra artificial”, constituida por una mezcla de cemento, piedra, arena y agua. Básicamente está constituido por:

a) Agregado pétreo o árido (canto rodado, pedregullo) :esqueleto inerte del hormigón

b) Pasta de cemento: mezcla de cemento y de agua, aglomerante activo del hormigón.

Todos estos materiales se mezclan homogéneamente, en cantidades adecuadas para constituir una masa plástica y trabajable, que puede ser moldeada en la forma en que se desee.

En esta etapa, el hormigón puede ser fácilmente transportado y depositado en la construcción a la que está destinado.

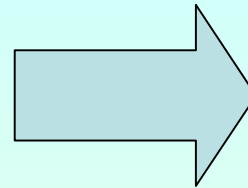
A medida que transcurre el tiempo, el cemento y el agua de esta mezcla se van combinando, mediante un proceso físicoquímico que incluye la hidratación de los componentes del cemento. Este proceso tiene como resultado, en primer lugar, el fraguado del hormigón y posteriormente su endurecimiento gradual, que en condiciones adecuadas de temperatura y tiempo prosigue indefinidamente en el tiempo, con un incremento en la capacidad resistente del hormigón.

Existen tres parámetros fundamentales para las estructuras de hormigón, que son:

Resistencia mecánica

Estabilidad

Resistencia química



**DURABILIDAD**

Para lograr el comportamiento óptimo de las obras, es necesario que los componentes del hormigón, así como sus proporciones y la tecnología utilizada sean los más adecuados.

Se establecen exigencias para los componentes, en particular para el cemento a utilizar

**EL CEMENTO DEBE CUMPLIR CON NORMAS DE CALIDAD**

# Descripción del proceso productivo:

## ❖ 1-Generalidades

En el proceso de elaboración de cemento, los materiales crudos debidamente preparados, son sometidos a elevadas temperaturas, para obtener clinker, (reacción de sinterización). Luego, el clinker, es molido junto con yeso y otros componentes para producir cemento.



Existen cuatro vías principales de producción de cemento, que son el proceso húmedo, el semihúmedo , el semiseco y el seco.

Todos ellos pueden dividirse en las siguientes etapas:

- 1-Obtención de materias primas
- 2-Preparación de los materiales crudos: producción de harina de alimentación.
- 3-Preparación de los combustibles
- 4-Producción de clinker
- 5-Molienda de Cemento
- 6-Almacenamiento y despacho de cemento

## 1-Obtención de materias primas:

La piedra caliza es la materia prima principal, y es extraída de canteras mediante explosiones controladas. Luego de la extracción, es triturada y transportada a la fábrica de cemento para su almacenamiento o preparación.

Los materiales correctores, como arcillas, bauxitas, mineral de hierro, laminillo de hierro, son comúnmente necesarios para adecuar la química de la mezcla cruda a los requerimientos del proceso y a las especificaciones del producto, y generalmente se utilizan en una proporción baja con relación a las calizas.

## 2-Preparación de los materiales crudos:

Las materias primas son secadas y molidas conjuntamente en una proporción estrictamente controlada para producir la harina de alimentación al horno, con la composición química y las propiedades físicas requeridas. Luego de producida, la harina es almacenada y homogeneizada en silos, para mejorar y preservar la calidad lograda.

## 3-Preparación de los combustibles:

De acuerdo al tipo de combustible utilizado, varían los mecanismos de preparación, que incluyen molienda, secado y homogeneización, almacenamiento en silos (combustibles sólidos) o en tanques (combustibles líquidos) y los correspondientes mecanismos de transporte y alimentación a los hornos.

#### 4-Producción de clinker:

La harina cruda debidamente preparada es introducida al horno donde es transformada en clinker, en un proceso que consta de varias etapas. A medida que aumenta la temperatura en el sistema, el material es secado y precalentado. Al llegar a temperaturas cercanas a los 900 °C, se produce la calcinación de la mezcla cruda, con el desprendimiento de  $\text{CO}_2$  y formación de  $\text{CaO}$ , a partir del  $\text{CaCO}_3$  de la caliza. Posteriormente, a temperaturas entre 1400 y 1500 °C se produce la sinterización o clinkerización que implica la reacción de formación de los minerales de clinker, a partir del óxido de calcio y óxidos de silicio, aluminio y hierro. Estos nuevos minerales, también llamados fases del clinker, son los responsables de las propiedades hidráulicas del cemento. (Alita:  $\text{C}_3\text{S}$  silicato tricálcico, Belita:  $\text{C}_2\text{S}$  silicato dicálcico, Aluminato:  $\text{C}_3\text{A}$  aluminato tricálcico y Ferrito:  $\text{C}_4\text{AF}$  ferroaluminato de calcio)

El clinker obtenido es enfriado con aire a temperaturas entre 100 y 200 °C, transportado y almacenado en depósitos adecuados.

## 5-Molienda de Cemento:

El cemento es producido a partir de la molienda conjunta de clinker con un porcentaje de yeso, de origen natural o artificial, que se añade como regulador del tiempo de fraguado. Los cementos compuestos contienen además otros constituyentes adicionados, como por ejemplo: escoria granuladas de alto horno, puzolanas, cenizas volantes, o materiales inertes como la piedra caliza

## 6- Almacenamiento y despacho:

Los diferentes cementos producidos son almacenados separados en silos diferentes, previo a su despacho. El cemento puede ser despachado a granel, en big bags, o introducido en bolsas y palletizado, dependiendo de las condiciones y de acuerdo a los requerimientos existentes.

## ❖ 2-Los cuatro procesos principales de producción de clinker

Históricamente, el desarrollo de la producción de clinker fue cambiando desde sistemas húmedos a secos, con los pasos intermedios de sistemas semihúmedos y semisecos, con el objetivo de aumentar la eficiencia del proceso.

Los sistemas húmedos permitían un manejo más fácil de los materiales crudos, porque permitían homogeneizar adecuadamente aun en aquellos casos de contar con materias primas muy variables.

Con el avance tecnológico, fue posible preparar mezclas crudas homogéneas, utilizando procesos secos, sin necesidad de adicionar agua para formar la pasta (“slurry”).

La principal ventaja de los procesos secos sobre los húmedos es el muy inferior consumo de combustible, y por lo tanto el muy inferior costo. En la actualidad la elección de un proceso húmedo es solo factible bajo condiciones muy particulares de los materiales crudos.

Los cuatro procesos básicos de producción de clinker se describen brevemente a continuación:

\***proceso húmedo**: La pasta de material crudo es alimentada directamente a un largo horno rotatorio con un sistema de secado/precalentado interno (sist.convencional) o a un secador de pasta previo su ingreso a un horno con precalentador o precalcinador (sist moderno).

\***proceso semihúmedo**: Se quita agua a la pasta de material crudo mediante presión, obteniéndose una "torta", que puede ser extruída a pellets y alimentada a un precalentador (sist.convencional) o introducida en un secador triturador (sist. moderno), previa su introducción al horno con precalentador o precalcinador.

\***proceso semiseco**: El material crudo es pelletizado con agua y alimentado a través de un precalentador de parrilla, previo al horno. (sistema antiguo).

\***proceso seco**: El material crudo es secado y molido en molinos cilíndricos o verticales y es alimentado a un horno largo con sistemas intercambiadores de calor en su interior.(sist.convencional) o alimentado a un horno con ciclones precalentadores y precalcinador, (sist. moderno).

Figure 3.5 : Production of Cement by the Wet Process

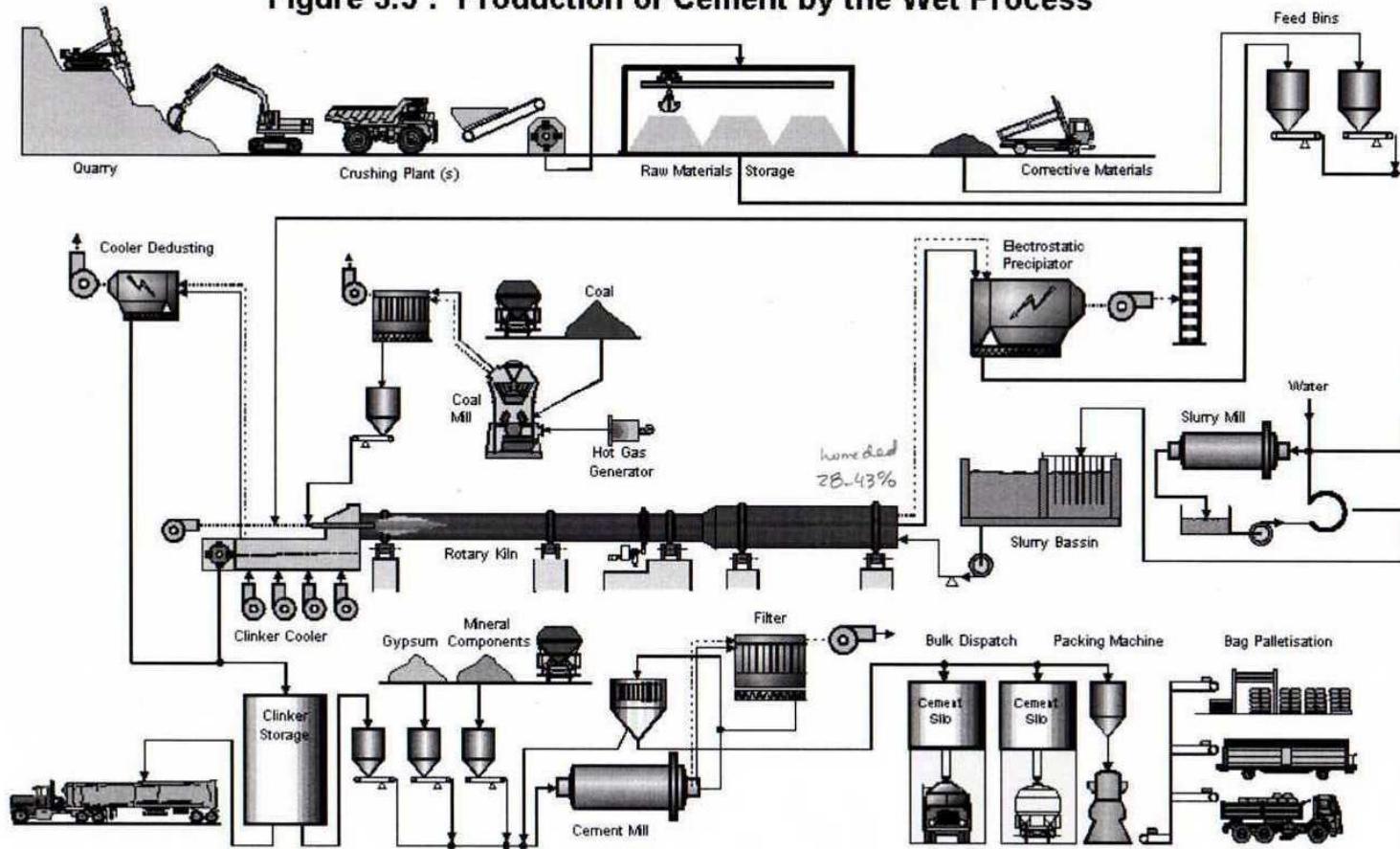




Figure 3.4 : Production of Cement by the Semi-Wet Process

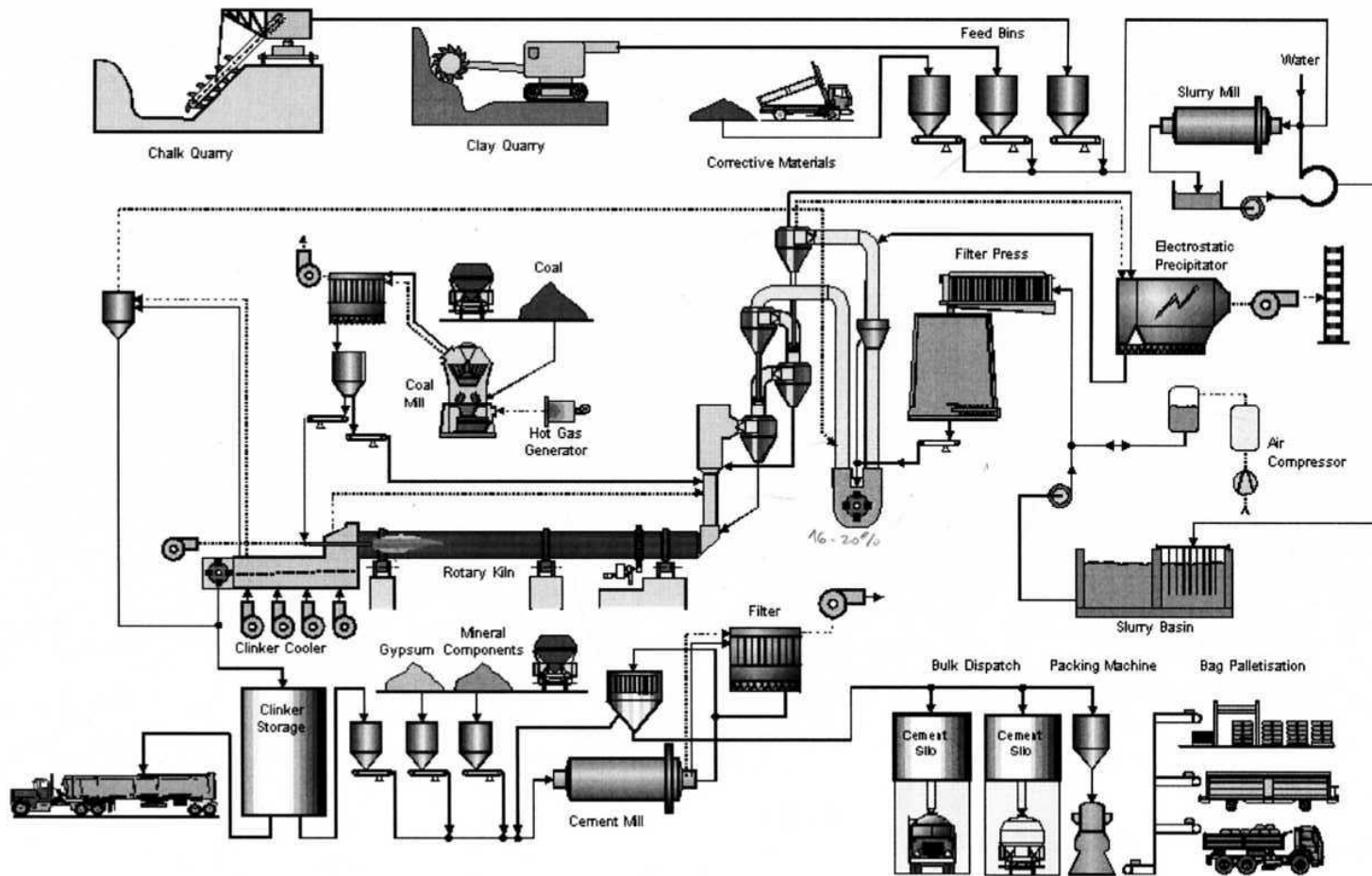


Figure 3.3 : Production of Cement by the Semi-Dry Process

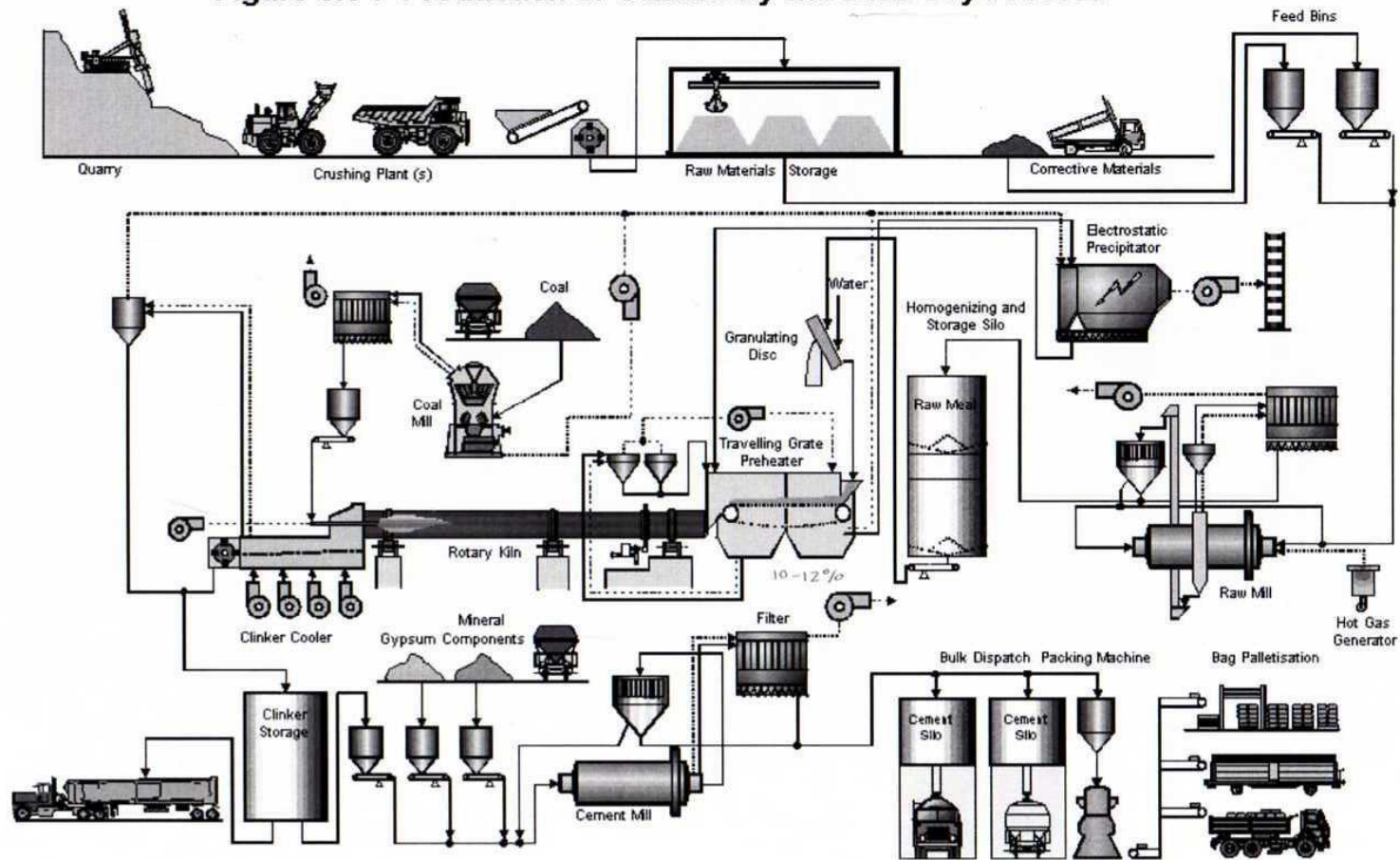
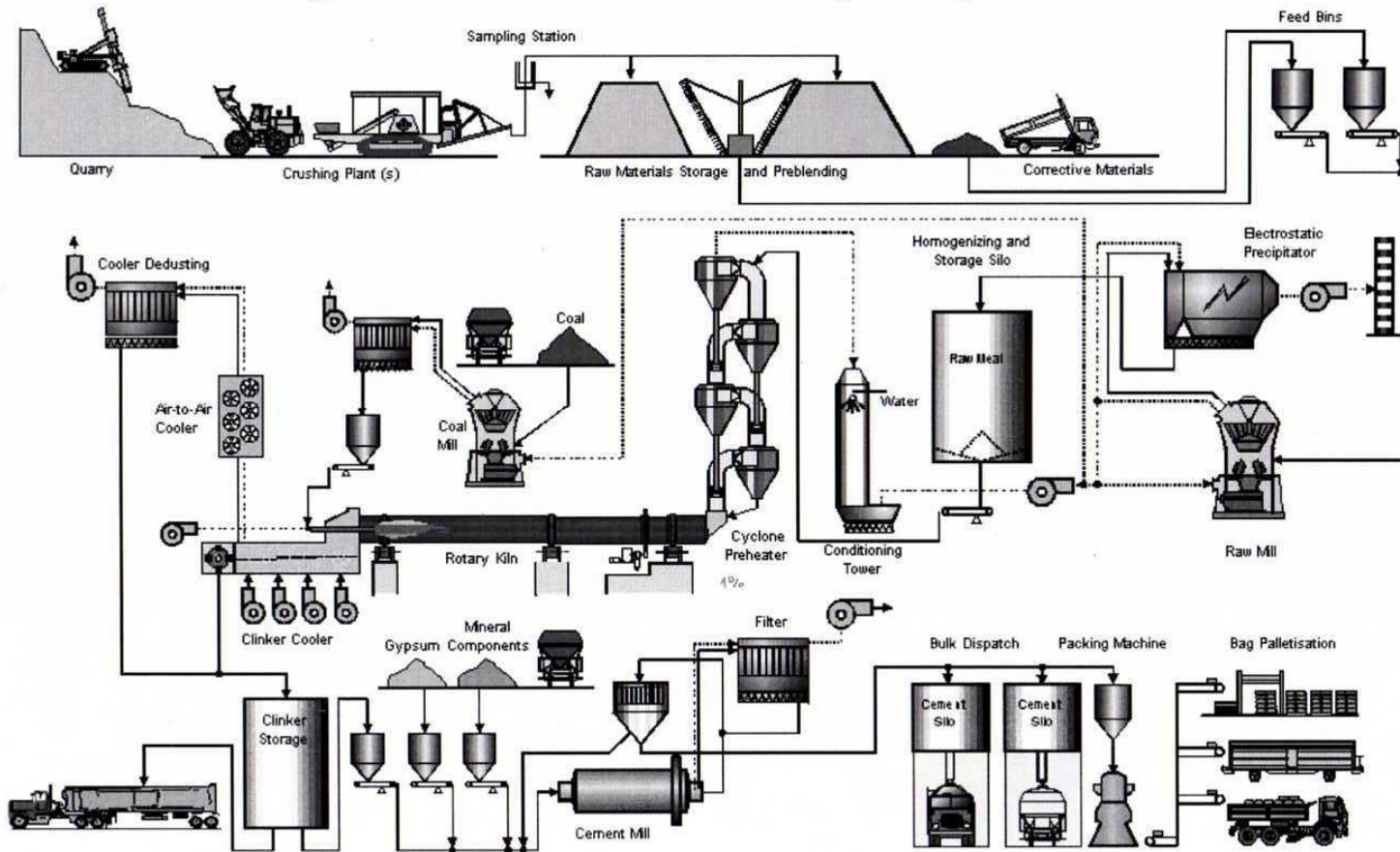


Figure 3.2 : Production of Cement by the Dry Process



# Nociones generales de la química del Cemento

## ❖ 1-Introducción

El **cemento portland** es producido a partir de la molienda conjunta de clinker con el agregado de pequeñas cantidades de yeso. Por lo tanto, debe sus propiedades a la constitución química del clinker y a la finura de la molienda.

El **clinker** de cemento portland es producido a partir de una mezcla de materiales crudos que contiene principalmente calcio, sílice, aluminio y hierro.

Cuando esta mezcla posee la composición correcta, y es calentada hasta la temperatura de clinkerización o sinterización ( $1450^{\circ}\text{C}$ ), se forman nuevos minerales, con propiedades hidráulicas.

A partir de aquí, surge la necesidad de preparar una mezcla cruda que resulte apta para elaborar cemento y adecuada para ser quemada en el horno de manera de obtener la mejor operación y la mejor eficiencia posibles.

La preparación de la mezcla cruda - **harina** -, es decir, la preparación de la mezcla de las materias primas en la proporción requerida, incluye además, los procesos de secado y molienda.

El objetivo del secado, es disminuir la humedad de la harina hasta un valor cercano al 1%, de manera de que el material ingrese al sistema del horno con una humedad lo suficientemente baja, de acuerdo a los requerimientos de diseño.

La harina es molida a los efectos de aumentar su reactividad (quemabilidad), debido al incremento de superficie específica, que favorece las reacciones químicas que se producen dentro del horno al posibilitar un mayor contacto entre sus distintos componentes.

❖ 2-Componentes fundamentales de la mezcla cruda

- 1) Oxido de calcio:  $\text{CaO}$ , cal, calcio. Se representa con “C”.
- 2) Oxido de silicio:  $\text{SiO}_2$ , sílica, silice. Se representa con “S”.
- 3) Oxido de aluminio :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , alúmina. Se representa con “A”.
- 4) Oxido de hierro:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Se representa con “F”.

## 2.1-Características

### 1)Cal – Calcio - Oxido de calcio - C:

La cal fue el aglomerante clásico de la antigüedad.

Es probable que su descubrimiento haya sido a partir de la observación de los siguientes hechos:

Piedra caliza + calor → cal viva

Cal viva + agua → cal apagada → endurecimiento

El mortero de cal es un material de resistencia relativamente baja, pero de gran elasticidad.

## 2) Oxido de Sílicio - Sílice - S

El óxido de silicio es el mineral más abundante de la corteza terrestre, estando presente en la mayoría de las rocas bajo diferentes formas cristalinas.

Cuando se presenta como cuarcita, arena de cuarzo, arenisca, se encuentra bajo una forma no reactiva: es completamente insoluble en agua, y resistente al ataque de los ácidos (excepto el ácido fluorhídrico).

En algunos casos, en que naturalmente se presenta finamente dividida, como en la calcedonia, en el ópalo y en la tierra de diatomáceas, presenta una reactividad importante. Finalmente, algunas tierras de origen volcánico (puzolanas) presentan sílice naturalmente reactiva.

Sin embargo, también es posible transformarla en reactiva artificialmente, mediante el sometimiento a altas temperaturas.



### 3) Alúmina - Oxido de aluminio – A

La alúmina está presente en la mayoría de las arcillas, mezclada con otros componentes, fundamentalmente sílice y óxido férrico. El material natural más rico en alúmina es la bauxita, compuesta mayoritariamente por óxido de aluminio hidratado.

### 4) Oxido férrico – F

El óxido férrico es el integrante más importante de los minerales férricos.

También las arcillas contienen cantidades más o menos elevadas de este óxido, por lo que se presenta como un compuesto siempre presente en los cementos hidráulicos (excepto en el caso del cemento blanco que debe estar prácticamente exento del mismo).

## 2.2-Procedencia

En el caso de Planta Paysandú, calcio y la sílice son aportados fundamentalmente por la mezcla de calizas, que integran la mezcla cruda en un porcentaje superior al 90%.

Las calizas están fundamentalmente compuestas por carbonato de calcio y óxido de silicio, teniendo niveles muy bajos de carbonato de magnesio, alúmina y óxido de hierro.

La denominada caliza alta es rica en carbonato de calcio, presentando niveles de sílice relativamente bajos. A medida que disminuye el contenido de calcio, y aumenta el contenido de sílice, la caliza pasa a ser tipificada como intermedia y finalmente como baja.

La alúmina y el óxido férrico son aportados por los materiales fundentes, como arcillas, bauxita, laminillo de hierro y mineral de hierro.

En el momento actual, la alúmina es aportada por la arcilla Metzen, y el hierro por el mineral de hierro de Florida.

Resumiendo:

Mezcla de calizas: fuente *principal* de calcio y sílice

Mezcla fundente (arcilla Metzen + mineral de hierro) : fuente *principal* de alúmina y hierro

## ❖ 3- Reacciones de clinkerización

### 3.1 -Generalidades

El proceso de formación de clinker, implica varias etapas en las que el material crudo va sufriendo transformaciones muy importantes que permiten la obtención de un producto con las propiedades deseadas.

Cuando el calcio reacciona con la sílice, se forman compuestos con propiedades hidráulicas, llamados silicatos cálcicos, cuya composición final depende de las condiciones de reacción.

Para que esta transformación ocurra, por fusión parcial de la mezcla, se requieren temperaturas muy elevadas ( 1900°C).

Por este motivo, se utilizan materiales correctores o fundentes, que permiten que la fusión ocurra a temperaturas menores.

Así, cuando se alcanzan temperaturas superiores a 1250 °C comienza a producirse la fusión parcial de la mezcla que permite la reacción del calcio con la sílice, la alúmina y el óxido férrico, para formar los minerales o fases del clinker.

Esta conjunto de reacciones en fase semisólida se denominan reacciones de sinterización o clinkerización.

Las mismas son:

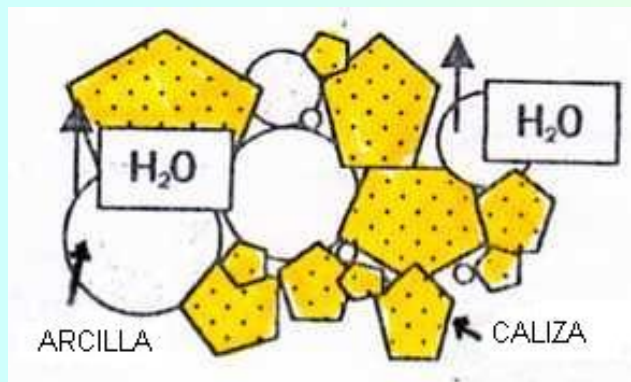


### 3.2-Descripción del proceso

A medida que el material avanza en el sistema del horno, a contracorriente de una mezcla de gases calientes, va aumentando su temperatura, teniendo el proceso de transformación global varias etapas.

#### 1- A 700 °C :

A temperaturas del orden de los 700 grados, se libera el agua presente en la estructura cristalina de las calizas y arcillas.

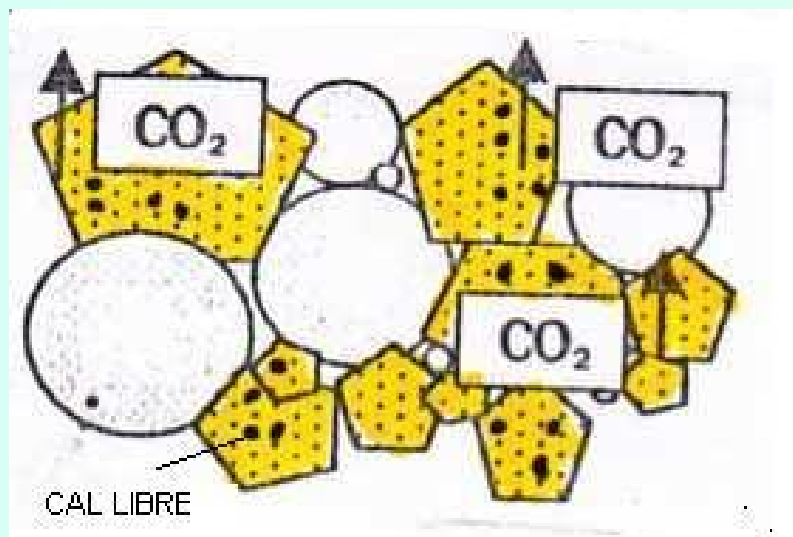


Comienza la descomposición del carbonato de calcio en óxido de calcio ( Cal libre) y anhídrido carbónico (calcinación).

2- Entre 700 y 900 °C :

Continúa el proceso de calcinación, aumentando la presencia de cal libre.

Mientras esto ocurre, la temperatura se mantiene alrededor de los 850 grados.



Comienza la formación de aluminatos y ferritos.

3-Entre 900 y 1200 °C : Entre 900 y 1150 °C, la sílice reactiva comienza a combinarse con la cal libre para comenzar las etapas de formación de  $C_2S$ .

Entre 1150 y 1200 °C se ha completado la calcinación. Cuando esto ocurre la temperatura se incrementa rápidamente.

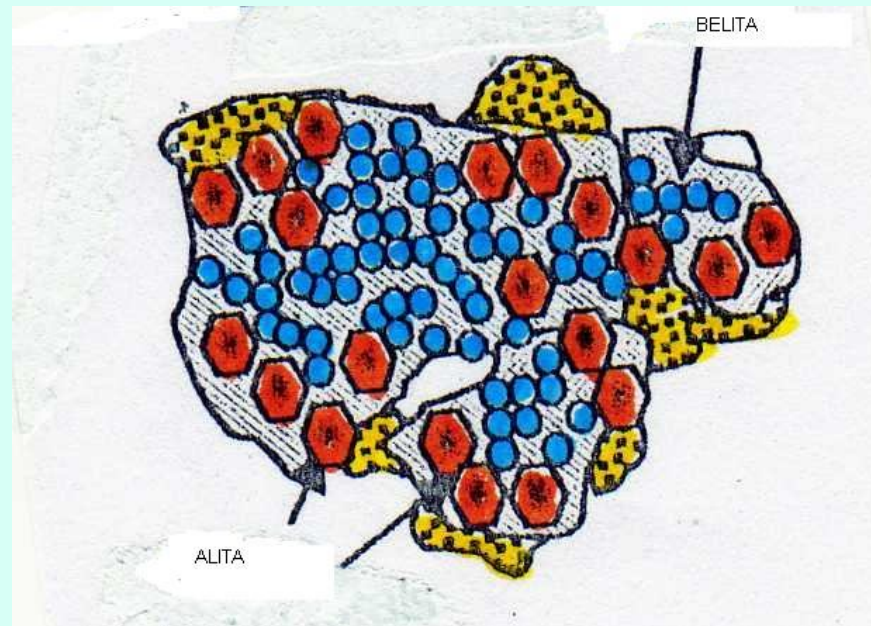


Se forman pequeños cristales de belita, a partir de la combinación de sílice con cal libre.



4-Entre 1200 y 1350°C: Por encima de 1250 grados, se forma la fase líquida.

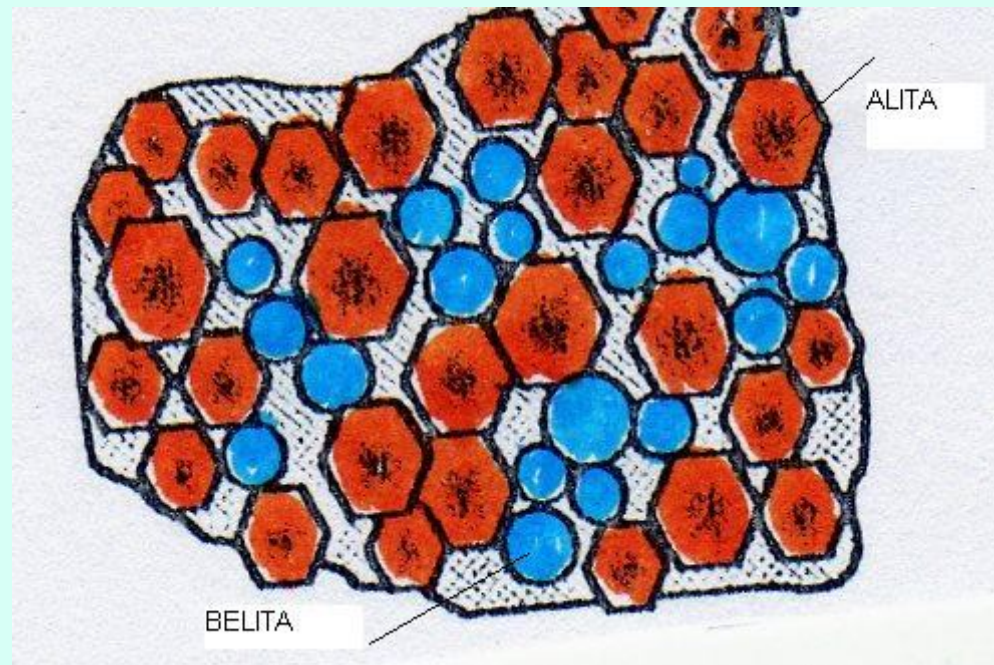
Se produce la reacción de belita ( $C_2S$ ) y cal libre para formar alita ( $C_3S$ ).



Cristales redondeados, color celeste:belita

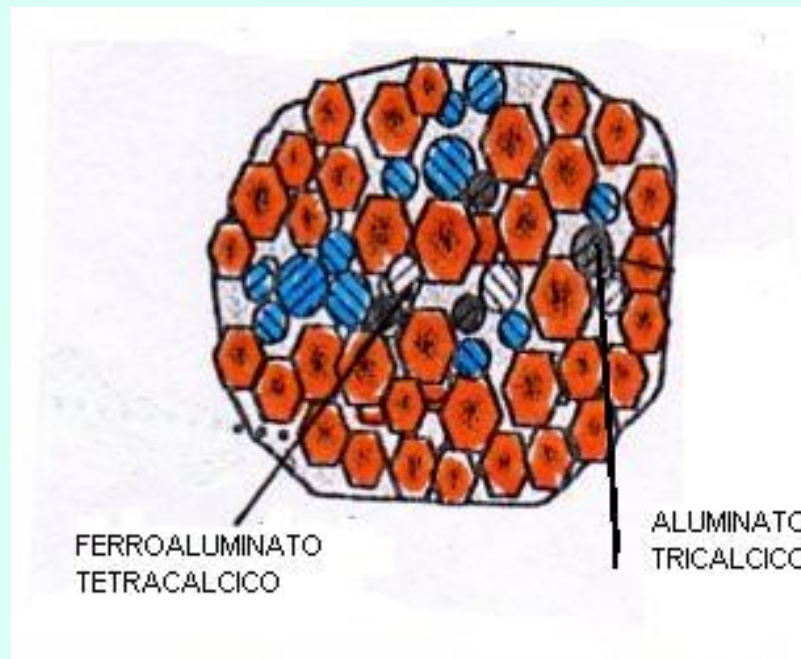
Cristales angulosos, color rojo:alita

5-Entre 1350 y 1500°C: La cantidad de cristales de belita disminuyen, aumentando su tamaño. Los cristales de alita aumentan en número y tamaño.

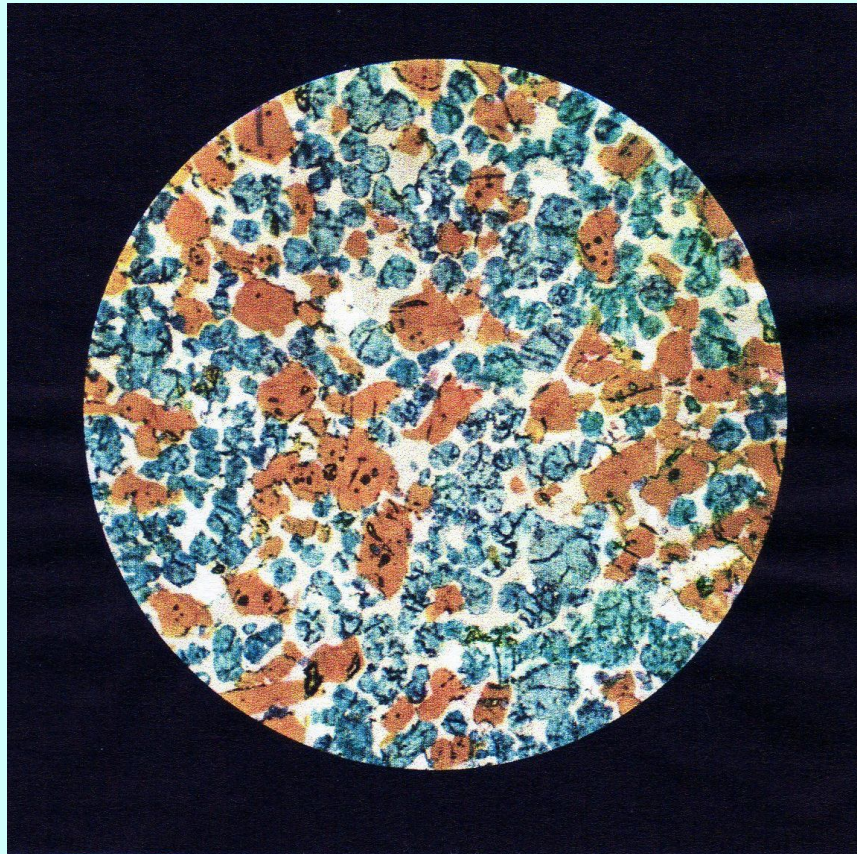


## 6-Enfriamiento:

Durante el enfriamiento, cristalizan el aluminato tricálcico y el ferroaluminatotetracálcico



Fotografía de clinker observado al microscopio:



Los cuatro minerales de clinker pueden identificarse por el color que adquieren debido a la técnica de decoloración utilizada.

\*cristales marrones:

C3S

\*cristales azules:

C2S

\*cristales grises:

C3A

\*cristales blancos:

C4AF

Entonces:

Componentes y constituyentes principales del clinker

Componentes: (OXIDOS)

Oxido de calcio	C
Oxido de silicio	S
Oxido de aluminio	A
Oxido férrico	F

Constituyentes: (FASES O MINERALES)

Silicato tricálcico	Alita	C3S
Silicato dicálcico	Belita	C2S
Aluminato tricálcico		C3A
Ferroaluminato tetracálcico		C4AF

#### ❖ 4-Zonas dentro del horno y perfil de temperaturas

Es posible dividir el horno en cinco zonas, de manera tal que en cada una de ellas ocurre un cambio físico o químico importante.

En la zona de calcinación (KZ) , se produce lugar la calcinación de la harina cruda, y se forma una cantidad importante de C2S.

Como el proceso de calcinación requiere una gran cantidad de energía, la temperatura aumenta muy lentamente.

Cuando la calcinación ha casi terminado, a una temperatura cercana a los 1000 °C, empieza la zona de transición. (OZ).

A medida que la calcinación se va completando, la temperatura empieza a subir rápidamente. En forma súbita, y en poco tiempo, se produce un aumento significativo del contenido de fase fundida (fase líquida) de los materiales. Esto ocurre generalmente a temperaturas cercanas a 1300°C y así, comienza la zona de fase líquida (SZ)

En la zona SZ el aumento del contenido de fase líquida al aumentar la temperatura es relativamente lento.

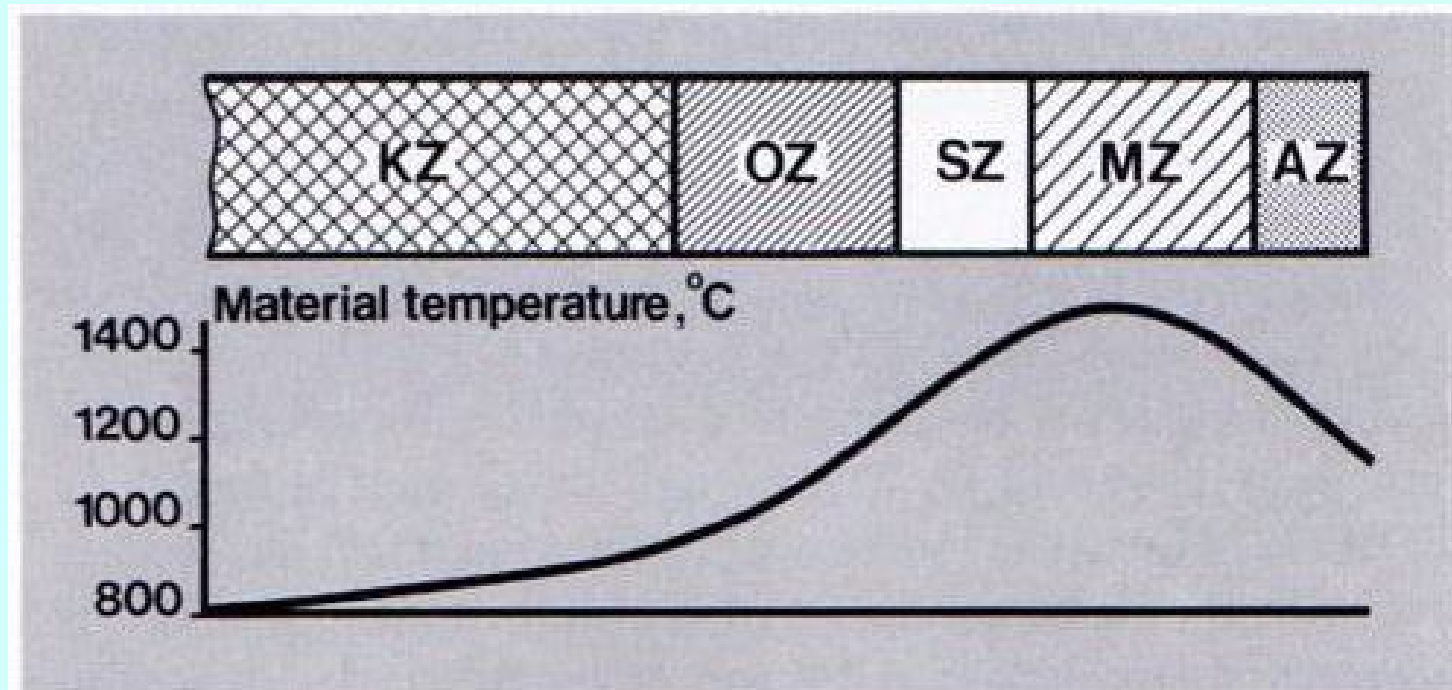
Esta es la zona en que se forman los nódulos de clinker. El grado de formación y tamaño dependen de las propiedades y cantidad de la fase líquida presente, del tamaño de las partículas en la alimentación y del tiempo en el que el material permanece en la zona SZ.

Al estar presente la fase líquida, se produce la formación de C3S y debido al aumento de temperatura, ocurre cada vez más rápidamente.

Desde aquí, el material pasa a la zona de temperaturas más altas ( $>1400^{\circ}\text{C}$ ), MZ, en la cual se completa la formación de C3S.

Después de que la carga ha pasado la llama, su temperatura baja y ocurre una solidificación del material. Esta es la zona de enfriamiento (AZ) del horno.

El siguiente diagrama, muestra la zonas del horno con las correspondientes temperaturas del material:





La nodulación del clinker se da predominantemente en la zona de fase líquida. Sus propiedades son tales, que “moja” los cristales de sílice , permitiendo formar puentes capilares entre las partículas sólidas. Estos puentes cumplen una doble función: por un lado, mantienen los nódulos unidos, y por otro permiten la difusión del calcio y de la belita, posibilitando la formación de alita.

En este proceso, las partículas forman una unión sólida por difusión y cristalización a través del puente fluido, que es sustituido por un puente sólido, consistente en  $C_3S$ .

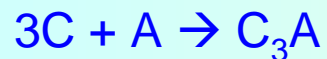
Para asegurar una buena nodulación, es muy importante que la zona de fase líquida sea lo suficientemente larga. Esto depende del perfil de temperaturas del horno y de las características de la harina de alimentación con respecto a su aptitud a la cocción.( “fácil de quemar, difícil de quemar”).

En la zona de temperatura máxima, que se encuentra directamente debajo de la llama, los procesos que predominan son la formación y el crecimiento de partículas individuales de alita, y su sinterización una a otra.

Después que la carga ha pasado la llama, su temperatura baja y la fase líquida se solidifica, dando comienzo a la zona de enfriamiento.

También en esta zona se producen reacciones químicas. La proporción de alita siempre disminuye durante el enfriamiento, y cuanto más lentamente se produce el mismo, mayor será la disminución.

La alita se descompone en belita y cal libre, que se combina con el aluminio presente para formar aluminato tricálcico:



La forma en que se enfría el clinker tiene gran influencia en su calidad. En general, un enfriamiento rápido tiene un efecto positivo en la misma, así como también en su molturabilidad.

No toda la fase líquida será utilizada para formar clinker, incluso bajo condiciones óptimas de composición y operación.

Parte de la misma será consumida por adhesión al revestimiento refractario del horno, formando una capa de costra compuesta por una mezcla solidificada de clinker y material no nodulado.

La formación de costra es un fenómeno muy deseable, ya que protege el revestimiento del horno contra el desgaste mecánico y fundamentalmente, contra las fluctuaciones de temperatura causadas por el movimiento de rotación.

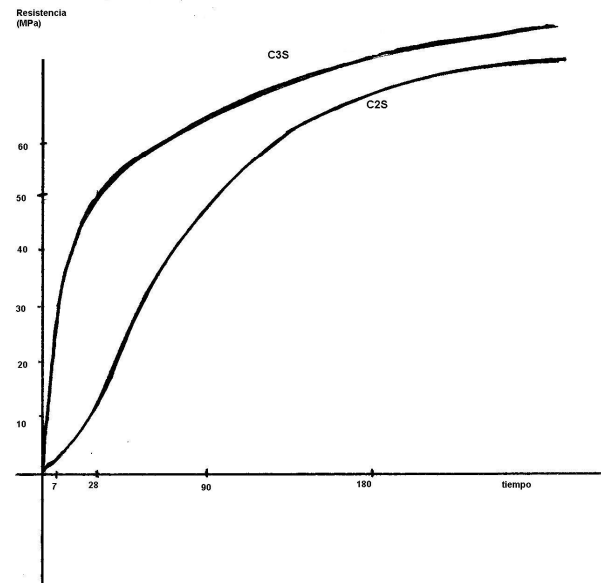
Se considera apropiada una costra con un espesor entre 15 y 30 cm.

La costra no es permanente, partes de ella se rompen y restablecen continuamente, pudiendo también dañar el recubrimiento refractario si arrastran consigo parte del mismo al separarse.

La formación de la costra depende de la fase líquida, de la conductividad de los revestimientos y de la llama.

## ❖ 5- Relación entre los constituyentes del clinker y las propiedades del cemento

Constituyente	Velocidad de hidratación	Calor de hidratación	Desarrollo de resistencias	Resistencia química
C3S	alta	alto 120 cal/g	rápido y prolongado	baja
C2S	baja	bajo 62 cal/g	lento y muy prolongado	intermedia
C3A	alta	muy alto 207 cal/g	muy rápido y de corta duración	muy baja
C4AF	media	moderado 100 cal/g	lento y prolongado	grande



## ❖ 6- Cálculo de módulos y composición potencial

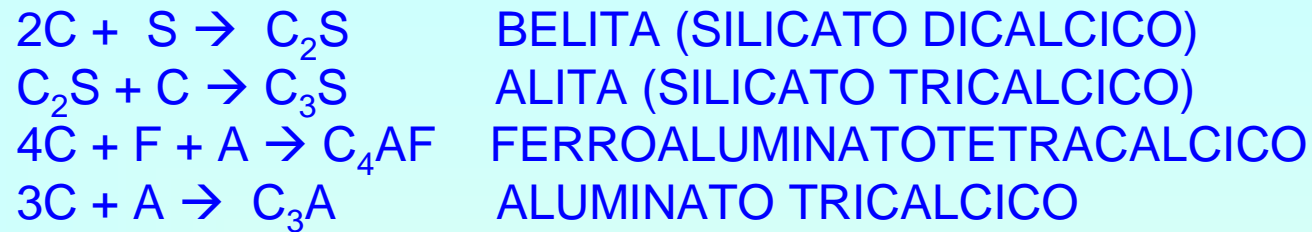
### 6.1 – Saturación de cal -- SDC

Habitualmente se utiliza el valor de SDC como parámetro de control de la calidad del clinker y de la composición de la mezcla cruda o harina de alimentación.

Permite una evaluación de la composición química del material, ya que toma en cuenta la relación entre los componentes en la mezcla utilizada con respecto a la mezcla teórica ideal.

La saturación de la cal en el clinker ocurre cuando toda la sílice se encuentra combinada como  $C_3S$ , se han combinado todo el óxido férrico y la alúmina como  $C_4AF$  y el exceso de alúmina se ha combinado como  $C_3A$ . En la realidad, de acuerdo a las condiciones de reacción, parte de la sílice está combinada como  $C_2S$ .

Como ya se indicó, las reacciones de clinkerización son las siguientes:



De acuerdo a la composición de cada uno de estos constituyentes o fases del clinker, es posible calcular el contenido de C teórico necesario para lograr la saturación total:

$$C \text{ máximo} = 2.8 \times S + 1.18 \times A + 0.65 \times F$$

Entonces:

C máximo ----- 100 % de saturación de calcio

C real ----- x

$$X = \frac{C \text{ real} \times 100}{C \text{ máximo}}$$

$$SDC = \frac{C \times 100}{(2.8 \times S + 1.18 \times A + 0.65 \times F)}$$

Una SDC alta, por un lado, implica el contar con una buena relación entre los componentes de la mezcla cruda que va a permitir la obtención de un clinker de elevado contenido de  $C_3S$ , y por lo tanto un cemento de altas resistencias.

Por otro lado, puede implicar un alto consumo de combustible para lograr la clinkerización, y riesgos de obtener un exceso de cal libre relativamente elevado.

Por ello, el objetivo de SDC de clinker en la producción, se fija de manera de obtener cemento de calidad acorde los requerimientos, junto con una operación adecuada del sistema del horno.

## 6.2 – Módulo de sílice

La mezcla cruda requiere de la adición de materiales correctores o fundentes, que permiten que la reacción de clinkerización ocurra a temperaturas menores. Estos materiales, como las arcillas, bauxita, mineral de hierro y laminillo de hierro, aportan alúmina y óxido de hierro.

El módulo de sílice viene dado por el siguiente cociente:

$$MS = S / (A + F)$$

Un módulo de sílice alto implica peores condiciones para la cocción o clinkerización, debido a una escasa fase líquida y baja tendencia a la formación de costra.

Un módulo de sílice bajo mejora las condiciones de cocción, ya que aumenta la fase líquida y la tendencia a la formación de costra.

Valores habituales: 1.6 -3.2

Valor ideal : 2.6



## 6.2 - Módulo de alúmina

El módulo de alúmina representa la relación entre los dos fundentes:

$$MAF = A / F$$

La relación entre la alúmina y el óxido de hierro influye significativamente en las características de la fase líquida del clinker. ( composición, cantidad, viscosidad).

Valores habituales: 0.7 -2.5

Valor ideal: 1.6

### 6.3 – Composición potencial – Fórmulas de Bogue

A partir de la composición química de un clinker, es posible estimar su composición mineralógica, o sea su contenido de alita, belita, aluminato tricálcico y ferroaluminatotetracálcico.

$$C_3S = 4.071 \times C - 7.6 \times S - 6.718 \times A - 1.43 \times F - 2.852 \times SO_3$$

$$C_2S = 2.867 \times S - 0.754 \times C_3S$$

$$C_3A = 2.65 \times A - 1.692 \times F$$

$$C_4AF = 3.04 \times F$$

## ❖ 7 - Componentes minoritarios

Aproximadamente un 95% del clinker está compuesto por una mezcla de los cuatro minerales,  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  y  $C_4AF$ , mientras que el resto está constituido por cal libre (CaO libre), óxido de magnesio (MgO) y sulfatos alcalinos.

### 7.1- Cal libre

El contenido de cal libre en el clinker está relacionado con el grado de cocción del mismo.

Un elevado contenido de cal libre, implica un clinker mal quemado, es decir, con un insuficiente grado de cocción. Esto resulta obviamente, en un nivel de  $C_3S$  menor, con el consiguiente deterioro de la resistencia.

Además, puede llevar a problemas de expansión, durante la hidratación de morteros u hormigones.

Muchas veces, el contenido de cal libre del clinker se utiliza como parámetro de control del proceso, ya que el mismo refleja el grado de cocción obtenido.

En otros casos, entre los que se encuentra Planta Paysandú, se utiliza el peso por litro de clinker como medida del nivel de cocción alcanzado.

El peso por litro se relaciona previamente con el contenido de cal libre, y en base al nivel deseado de esta, se establece el rango de valores de peso por litro objetivo para la operación del horno.

## 7.2 – Oxido de magnesio

El magnesio (periclasa), generalmente acompaña al calcio en la naturaleza. Las calizas, están formadas por una mezcla de carbonato de calcio (calcita ) y carbonato de magnesio (dolomita).

Contrariamente a lo que ocurre con el calcio, el magnesio no se combina durante el proceso de clinkerización, sino que permanece “inerte”.

Sin embargo, desde el punto de vista de la calidad del cemento es un componente peligroso, ya que al reaccionar con el agua forma el hidróxido, de mayor tamaño, existiendo por lo tanto riesgo de expansión.

Por este motivo, las normas técnicas establecen un límite al contenido posible de óxido de magnesio en el cemento.

Curiosamente, el color verde grisáceo del mismo se debe a este componente.

### 7.3 – Alcalis ( $K_2O$ , $Na_2O$ ) y Azufre ( $SO_3$ )

Aunque presentes en pequeñas proporciones (entre 0 y 1.5%) los álcalis y el sulfato influyen en las características resistentes de un clinker.

Dependiendo del contenido de  $SO_3$ , los álcalis están parcialmente incorporados a los cuatro minerales de clinker y parcialmente presentes como sulfatos solubles de álcalis y calcio. Estos últimos tienen influencia en el desarrollo de la resistencia.

Los álcalis influyen negativamente en un aspecto de la durabilidad del hormigón, que se conoce como la reacción álcali-agregado.

Esta se produce cuando reaccionan con determinados minerales y compuestos contenidos en las rocas (áridos susceptibles o reactivos).

Por otro lado, durante la operación del sistema del horno, se produce la volatilización de los álcalis y del azufre en las partes más calientes del mismo, que se combinan para formar compuestos que se integran al clinker. Si existe un exceso de azufre en fase gaseosa, el mismo es arrastrado por los gases del horno y retornado al sistema. De esta manera, se produce una recirculación que lleva a la acumulación de azufre en el interior del mismo. Este azufre se combina con el óxido de calcio para formar sulfato de calcio, que en parte sale con el clinker, pero que también puede causar pegaduras en las paredes de los precalentadores o formación de anillos.

## 7.4- Cloruros

Los cloruros, al igual que los álcalis y el azufre, forman compuestos volátiles que son arrastrados por los gases calientes del horno, que pueden condensar en las partes frías del sistema, recircular y depositarse gradualmente hasta formar obstrucciones que lleven a parar el horno.

Además, los cloruros facilitan la corrosión de las armaduras de hierro, lo cual es muy peligroso y perjudicial para la elaboración de hormigón.

Por estos motivos, las normas técnicas limitan el contenido posible de cloruros en el cemento.

## 7.5 - Otros componentes minoritarios

La incorporación de ciertos componentes minoritarios en los minerales del clinker puede modificar la actividad hidráulica del mismo. ( Por ejemplo: flúor, titanio).

## ❖ 8- Cemento

El **cemento portland** es producido a partir de la molienda conjunta de clinker con el agregado de pequeñas cantidades de yeso como regulador del fraguado. También puede incluir la adición de otros componentes, en una proporción de hasta el 5% (Norma UNIT 20:2003).

### 8.1 –Hidratación del cemento: fraguado y endurecimiento

La **hidratación del cemento** es el proceso en el cual el agua se combina con los minerales del clinker anhidros, formándose nuevos compuestos, silicatos, aluminatos y ferritos hidratados, y otros hidratos complejos, con liberación de calor.

En este proceso tiene lugar una solidificación, es decir el paso de un estado inicialmente líquido o plástico a un estado sólido.

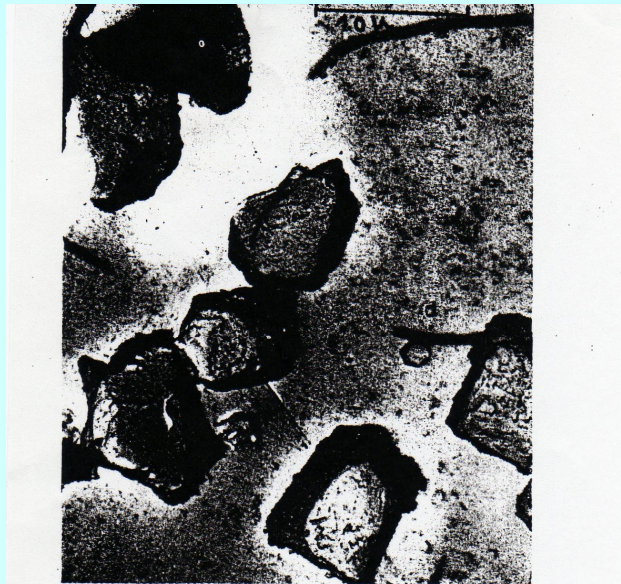
La hidratación del cemento puede dividirse en dos fases: fraguado y endurecimiento



Durante el fraguado, que transcurre en horas, se disuelven en el agua los componentes del cemento más fácil y rápidamente solubles. Este proceso transcurre con liberación de calor, y la pasta va adquiriendo rigidez, hasta solidificar totalmente.(pasta= cemento +agua).

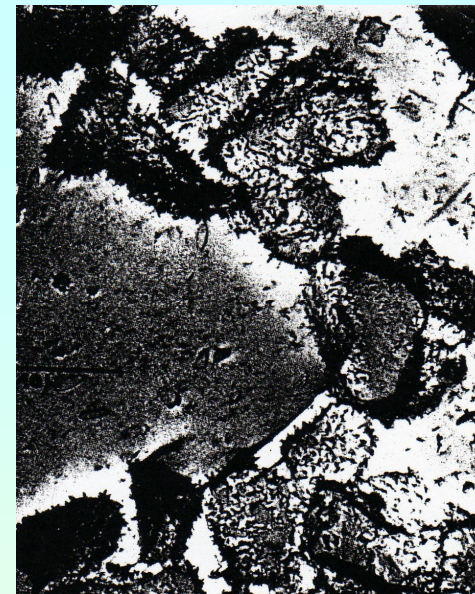
Durante el endurecimiento, que tiene lugar a continuación y se prolonga durante muchísimo tiempo (días, meses, años), continúan los procesos de hidratación a un ritmo continuo pero decreciente, aumentando gradualmente la rigidez, la dureza y las resistencias mecánicas, y liberando el calor de hidratación.

A continuación se observan tres fotografías de granos de cemento mezclados con agua, que muestran los cambios que se producen en la estructura a medida que transcurre el tiempo. (microscopio electrónico):

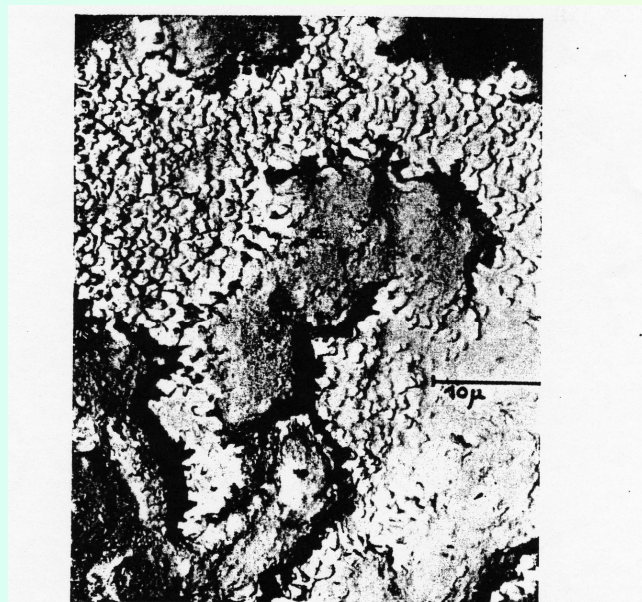


: Granos de cemento un poco después del mezclado con el agua (microscopio electrónico, 2.700×).

poco después del mezclado con el agua



1 hora  
después



Granos de cemento 28 días después del mezclado (microscopio electrónico, 2.000×)

28 días después.

Como regulador del tiempo de fraguado se añade yeso. Cada cemento, de acuerdo a la composición química del clinker y a su finura, requiere un óptimo de yeso para obtener mayores resistencias y mayor durabilidad. En el caso de Planta Paysandú, el contenido de yeso óptimo en el cemento es de 3.5%.

Yeso = sulfato de calcio dihidratado (aprox. 90%) + anhidrita (aprox. 2%)

En ocasiones, el aumento excesivo de la temperatura que se produce durante la molienda de cemento, provoca la deshidratación parcial del yeso, formando el hemihidrato.

Cuando esto sucede, al amasar el cemento, se observa un endurecimiento prematuro, que tiene lugar entre uno a cinco minutos después de comenzar el amasado y que desaparece si se continúa el batido.

Este hecho se conoce como FALSO FRAGUADO y es debido al propio fraguado del yeso cocido que se ha formado dentro del molino.

En general, no influye en las propiedades del cemento, tan sólo exige un amasado más prolongado o enérgico para romper la momentánea rigidez adquirida por la pasta.

Sin embargo, cuando el falso fraguado se produce en una masa de hormigón, la tendencia de quien lo elabora es añadir más agua para aumentar la fluidez.

Pero, como esta se recupera sólo batiendo, sin necesidad de agregar más agua, el resultado final es un hormigón más fluido, y lo que es más importante, con una relación agua-cemento más alta que la prevista.

Así, se obtiene un hormigón de peor calidad: menos resistente, más heterogéneo, menos compacto, y por lo tanto, menos duradero.

Si bien la elaboración de cemento requiere el añadido de yeso, las normas establecen máximos permitidos para adicionar yeso al clinker, limitando el contenido total de  $\text{SO}_3$  en el cemento.

Esta limitación es debida a que un exceso de yeso puede agrietar y romper por expansión la estructura de hormigón.

Otros factores también influyen en la regulación del fraguado:

- cemento: el fraguado es más rápido cuanto más fino es el cemento. Los cementos meteorizados aumentan su rapidez de fraguado.
- agua: a mayor cantidad de agua, mayor es el tiempo de fraguado y viceversa. La presencia de materia orgánica en ella retarda el fraguado.
- áridos: No deben contener materia orgánica, porque retrasan el fraguado.
- temperatura: el aumento de temperatura, disminuye el tiempo de fraguado y por el contrario, una disminución de temperatura aumenta el tiempo de fraguado. Nunca debe amasarse a temperaturas inferiores a 0°C sin tomar precauciones especiales.

El frío retrasa el fraguado. A temperaturas bajo cero, se detiene.

El hielo disgrega la masa al aumentar el volumen del agua líquida. Sin embargo, el cemento ya endurecido resiste bien las heladas.

## 8.2 – Finura

La disolución de un sólido en un líquido es tanto más rápida y tanto más completa cuanto más fino es el sólido. Esto es lo que sucede con la hidratación del cemento. Cuanto más fino sea un cemento, mayor es el número de partículas aglomerantes presentes, y por lo tanto el número de uniones, dando lugar a un conjunto más resistente e impermeable.

La velocidad de hidratación aumenta al aumentar la finura, y por ende, el desarrollo de resistencias es más rápido, con una mayor liberación de calor.

Por otro lado, al aumentar la finura, se observa una mayor retracción, y con ella el peligro de fisuración, agrietamiento y posterior corrosión en armaduras.

Por este motivo, a veces, se limita la finura de los cementos en las normas, ya que todo aumento de resistencia logrado a base de finura, y no a base de silicato tricálcico trae consigo este problema.

### 8.3 – Calor de hidratación

Las reacciones de hidratación del cemento son exotérmicas, es decir, desprenden calor.

El desprendimiento de calor es rápido durante el fraguado y parte del endurecimiento, disminuyendo progresivamente con el transcurso del tiempo.

### 8.4 – Estabilidad de volumen

Una de las causas de inestabilidad del hormigón es la expansión.

Los agentes causantes pueden ser muy variados, unos inherentes al hormigón y otros no.

Entre los primeros se encuentran los correspondientes al cemento, por ejemplo: hidratación tardía de la cal libre, o del óxido de magnesio del clinker y la presencia de un exceso de yeso.

Otros, son causados por los áridos, por ejemplo por reacciones químicas no deseadas.

Finalmente, la interacción cemento-áridos también puede provocar expansión (reacción álcali-agregado).

Las normas técnicas establecen un límite para la expansión, obtenida en determinadas condiciones adversas.

Estas condiciones rigurosas se obtienen en el ensayo de expansión en autoclave, que asegura el control de la expansión debida al cemento.

### 8.5 - La composición del cemento normal en Planta Paysandú.

La elaboración de cemento en Planta Paysandú se efectúa de la siguiente manera:

clinker : 91.5 %

yeso: 3.5 %

caliza: 5.0 %

En ocasiones muy particulares se añaden aditivos (ayuda molienda o mejoradores de calidad).



## 8.6 – La composición del cemento de albañilería en Planta Paysandú.

El cemento de albañilería –Ancaplast- es un cemento hidráulico destinado a trabajos generales de albañilería que se obtiene a partir de la molienda conjunta de clinker, yeso y caliza con la adición de aditivos incorporadores de aire.

El cemento de albañilería **no** es apto para uso estructural.

La composición de cemento de albañilería en Planta Paysandú es la siguiente:

clinker : 47.8 %

yeso: 2.2 %

caliza: 50.0 %

aditivo incorporador de aire :1.2 l / ton

La adición del aditivo incorporador de aire tiene como objetivo la mejora de la plasticidad y trabajabilidad del material, dado el uso para el que está destinado

## ❖ 9- Normas técnicas aplicables

### 9.1 – Cemento portland

#### 9.1.1- Norma UNIT 20:2003

La norma UNIT 20:2003 establece los requisitos mecánicos, físicos y químicos aplicables a los cementos para uso general de acuerdo al tipo y clase de que se trate.

También especifica los componentes de estos cementos y las proporciones en que deben combinarse para producir cada uno de ellos.

Los cementos de uso general son aquellos aptos para aplicaciones estructurales y que además pueden utilizarse para aplicaciones no estructurales en la construcción.

## Cemento portland:

\*Componentes principales : porcentaje mayor al 5% de la suma de componentes principales + minoritarios. (Ej.: clinker, clinker + escoria, clinker + filler, etc.)

\*Componentes minoritarios: porcentaje menor o igual al 5% de la suma de componentes principales + minoritarios. (caliza,escoria,puzolanas).

\*Regulador de fraguado: yeso

\*Aditivos

## Ejemplos:

### Cemento portland normal: CPN

La suma de los componentes principales más los minoritarios se distribuye así:

% clinker: 100 –95

% componente minoritario: 0 - 5

En el caso de ambas fábricas de ANCAP, el CPN está constituido por clinker (componente principal) y caliza (componente minoritario).

## Cemento portland con filler calcáreo: CPF

La suma de los componentes principales más los minoritarios se distribuye así:

% clinker: 94 – 80

% filler calcáreo: 6 – 20

% comp minoritario: 0 – 5

En el caso de ANCAP, Planta Minas elabora un CPF cuyos componentes principales son una mezcla de 80% de clinker con 18 % de caliza .

Esta norma establece además tres clases de resistencia, de acuerdo al valor de resistencia a los 28 días alcanzado por el cemento

Clase	Resistencia a la compresión		
	2 días	7 días	28 días
CP 30	-----	$\geq 16$	$\geq 30$ $\leq 50$
CP 40	$\geq 10$	-----	$\geq 40$ $\leq 60$
CP 50	$\geq 20$	-----	$\geq 50$

ANCAP elabora:

\*en Planta Paysandú: CPN 40

\*en Planta Minas: CPN 40  
CPF 40

ANCAP  
DIV. PORTLAND  
PTA. PAYSANDU

LABORATORIO

## 9.1.2- Norma UNIT 1085:2003

La norma UNIT 1085:2003 establece los requisitos que deben cumplir los cementos portland con propiedades especiales.

Para ciertas aplicaciones particulares, puede resultar conveniente emplear estos tipos de cementos.

Ejemplos de designación:

CPN 40 BCH (bajo calor de hidratación)

CPN 40 ARS (alta resistencia a los sulfatos)

CPN 40 RRAA (resistente a la reacción álcali agregado)

De acuerdo el tipo de cemento de que se trate, los requisitos son diferentes.

## 9.2- Cemento de albañilería – Norma UNI T 984

La norma UNIT 984:96 establece las características y requisitos que deben cumplir los cementos de albañilería.

Se establecen requisitos particulares, como el contenido de aire incorporado y la retención de agua, relacionadas con el tenor de aditivo adicionado y con las propiedades de trabajabilidad y plasticidad deseadas.

NOTA: La Norma establece como obligatoria la aparición de la leyenda: “No apto para uso estructural” en las bolsas de despacho.

## Sumario:

### *Introducción*

- 1- Breve reseña histórica
- 2- Panorama actual

### *Definiciones generales*

- 1-Cemento
- 2-Hormigón

### *Descripción del proceso productivo*

- 1-Generalidades
- 2-Los cuatro procesos principales de prod. de clinker

### *Nociones generales de la química del cemento*

- 1-Introducción
- 2-Componentes fundamentales de la mezcla cruda
- 3-Reacciones de clinkerización
- 4-Zonas dentro del horno y perfil de temperaturas
- 5-Relación entre los constituyentes del clinker y las propiedades del cemento
- 6-Cálculos de módulo y composición potencial
- 7-Componentes minoritarios
- 8-Cemento
- 9-Normas técnicas aplicables

### *Sumario*