

AHORRO DE ENERGÍA EN EL PROCESO DE FABRICACIÓN DE CLINKER DE CEMENTO EMPLEANDO MINERAL FLUORITA, (CaF₂)

Rubén Gilvonio Alegría y Fernando Domínguez Linares

RESUMEN

Se caracterizaron materias primas como calizas, travertinos, minerales de sílice y hierro, además del mineral fluorita (CaF₂). Las dosificaciones de fluorita ensayadas fueron 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8%, 1,0% de la harina cruda. Se evaluó las finzas y la adición de fluorita que permita completar las reacciones de formación de los silicatos di y tricálcicos; 3CaO.SiO₂ y 2CaO.SiO₂, dejando la menor cantidad de CaO libre.

En ensayos a nivel de laboratorio como a nivel industrial, se encontró reducciones en la temperatura de clinkerización, para un mínimo de cal libre. También se consiguió incrementos en las resistencias a la compresión del cemento.

De acuerdo a resultados de laboratorio, se logró reducción de 100°C en las reacciones de clinkerización. En posterior prueba industrial se logró reducir en 60°C la temperatura de clinkerización.

Palabras clave: cemento Pórtland I, clinker, reacciones clinkerización, mineralizador, fluorita, ahorro energía.

SAVING OF ENERGY IN CLINKERS MANUFACTURING PROCESS OF CEMENT USING MINERAL FLUORITA, (CaF₂)

ABSTRACT

Raw materials like limestones, travertinos, minerals silica and iron were characterized; in addition to the fluorita mineral (CaF₂). The tried meterings of fluorita were 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8%, 1,0% of the crude. The necessary finesses were determined and the addition of fluorita that allows to complete the reactions of formation of silicates 3CaO.SiO₂ and 2CaO.SiO₂, leaving the smaller amount of free CaO. Tests at level of laboratory like a industrial level, were reductions in the temperature of pyroprocess, for a minimum of free lime. Also one obtained increases in the compressive strenghts of the cement.

According to results of laboratory, profit reduction of 100°C in the pyroprocess reactions. In Later industrial test profit to be reduced in 60°C the temperature.

Key words: cement, fluorita, energy, pyroprocess.

INTRODUCCIÓN

El proceso de clinkerización en la industria del cemento es el mayor consumidor de energía tanto térmica como eléctrica, representando el costo de la energía más del 40% del costo de fabricación. El proceso de clinkerización a nivel industrial se lleva a cabo a temperaturas de 1450°C en hornos rotatorios, donde las reacciones son en fase semilíquida, formando

* Cementos Lima S.A., Av. Atocongo 2440, Villa María del Triunfo, Lima Perú, gilvonior@cementoslima.com.pe

principalmente silicatos de calcio y aluminoferritos. Los consumos específicos de energía térmica, en plantas de reciente tecnología, son superiores a 700 kcal/kg de clinker.

Los fabricantes de cemento centran sus esfuerzos en el ahorro de energía térmica, buscando el reemplazo o reducción de los combustibles.

La mejora en la reactividad de la mezclas de harina cruda a alimentarse a los hornos es una de las vías para mejorar la productividad y obtener ahorros de energía. La distribución del consumo energético en la clinkerización, nos dice que los mayores potenciales están en reducir los 448 kcal/kg de calor de formación del clinker y en disminuir las 236 kcal/kg de clinker, pérdidas de calor por radiación, entre otras².

Definiremos a la fluorita como un mineralizador que es capaz de promocionar la formación de una fase determinada alterando la estabilidad termodinámica con respecto a otras fases. Acelera la velocidad de una reacción tanto en la fase sólida, en fase líquida o en la interfase sólido-líquido; reduce la temperatura de aparición de la fase líquida favoreciendo al desarrollo de los silicatos^{3,4,5}.

La fase líquida en la clinkerización puede estar constituida entre 23 a 32%, dependiendo de las materias primas, y está formada por aluminatos y ferritos. La fase líquida crea un medio líquido para el transporte de los cristales de sílice, calcio y los demás elementos menores que se disuelven en él. Cuando el líquido se satura en sílice y calcio precipitan formando $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, (C_2S , belita), luego si el líquido sigue saturado en CaO y sobre los 1400°C ; los C_2S absorben calcio y se forma $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, (C_3S , alita).

La reacción de los silicatos tricálcicos en la fase sólida transcurre muy lentamente y se ve enormemente acelerada por la presencia de los fundentes.

Los óxidos Al_2O_3 y Fe_2O_3 actúan como fundentes, aumentando la velocidad de las reacciones sin alterar significativamente el equilibrio termodinámico de dicha reacción.

La fluorita de grado metalúrgico, procedente de San Luis de Potosí, México es el mineralizador empleado en los ensayos.

Se evaluó la quemabilidad de diseños de harina cruda; así como la adición del mineralizador fluoruro de calcio para acelerar las reacciones. Los cementos con fluorita aumentan sus tiempos de fraguado y mejoran sus resistencias.

Se emplearon las técnicas de FRX, DRX y microscopía.

PARTE EXPERIMENTAL

Se determinó inicialmente las condiciones de quemabilidad de la harina cruda, la que se diseñó con saturaciones de cal del orden empleados en la obtención del cemento Pórtland tipo I, se determinó los tamaños de partículas del crudo y los tiempos y temperaturas de clinkerización para niveles de 0,0%, 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% y 1,0% de fluorita (tablas 1 y 2).

Clinker de laboratorio.

Se preparó una pasta de crudo con 26% de agua, formando por embutido pellets. Se secaron a 110°C durante 6 horas.

La eliminación del CO_2 (descarbonatación), fue en 30 minutos a 950°C .

Tabla 1. Composición química de la fluorita

Óxidos		Composición
SiO ₂	%	6,71
Al ₂ O ₃	%	1,11
Fe ₂ O ₃	%	0,54
CaF ₂	%	85,7
SO ₃	%	0,45
Pérdida al fuego	%	3,48
Total	%	98,60
Cloruros	%	0,01

Tabla 2. Composición de la harina crudo en prueba a nivel laboratorio

Fluorita	1,00%	0,80%	0,60%	0,40%	0,20%	0,00%
SiO ₂	12,32	12,42	12,42	12,62	12,62	13,82
Al ₂ O ₃	4,34	4,40	4,41	4,44	4,45	2,67
Fe ₂ O ₃	2,36	2,37	2,38	2,41	2,42	2,39
CaO	42,53	42,43	42,43	42,53	42,43	43,63
SO ₃	1,05	1,04	1,04	1,05	1,05	1,11
Módulo sílice	1,84	1,83	1,83	1,84	1,84	2,73
Módulo fundentes	1,84	1,86	1,85	1,84	1,84	1,12
Saturación de cal	103,35	102,22	102,17	100,92	100,64	100,53

Obtenidas las condiciones óptimas de uso de la fluorita, se escaló a ensayos a nivel industrial en un horno rotatorio de 85 m de longitud y 5,25 m de diámetro con dos torres de precalentador de 6 etapas, calcinador con aire terciario. Se utilizó carbón y gas natural como combustible (figura 1) y (tabla 3).

Los flujos de los combustibles para el horno se orientaron a:

Quemador de horno con 100% de carbón, 16,2 TM/h

Precalentador torre A: gas natural, 2400 Nm³/h

Precalentador torre B: 2,0 TM/h de carbón más 10400 Nm³/h de gas natural

**Figura 1.** Horno rotatorio y zona de clinkerización

La harina cruda se diseñó partiendo de calizas, mineral de sílice y de hierro, y la composición química fue determinada por FRX.

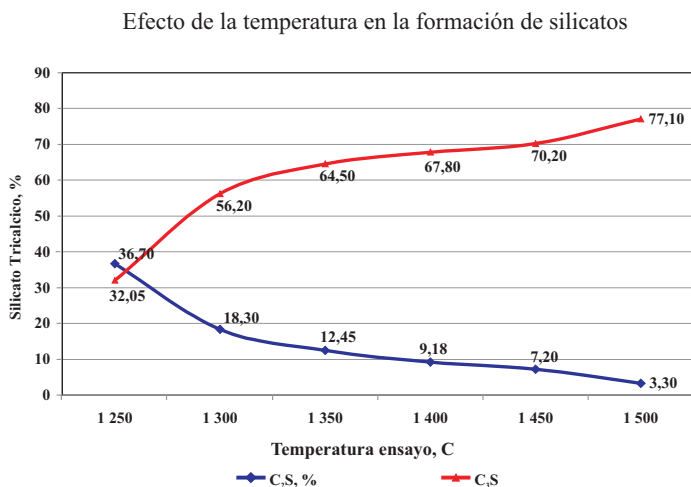
Tabla 3. Composición de la harina cruda en prueba a nivel industrial

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Fluorita	Saturación cal
%	%	%	%	%	%	%
12,47	4,38	1,89	42,98	1,06	0,40	104,04
12,15	4,38	1,85	42,90	1,03	0,40	106,21
12,52	4,48	1,88	42,91	1,09	0,40	103,24
12,76	4,56	1,89	43,25	1,04	0,40	102,16
12,75	4,45	1,89	42,70	1,09	0,40	101,23

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se trabajó con 5% de retenidos en malla 200 (75 micras), en los ensayos con adición de fluorita.

Se considera óxido de calcio libre como aquel que no reacciona en el horno, debido a exceso de calcio o condiciones no apropiadas para su reacción. La figura 2 muestra la variación del C₃S por acción de la temperatura de ensayo.

**Figura 2.** Efecto de la temperatura en la formación del C₃S

Los C₂S que se forman desde 1100°C, disminuyen con el incremento de temperatura, por transformación en C₃S al reaccionar con la CaO libre. La adición de fluorita de calcio disminuye la cal libre al facilitar las reacciones (ver figura 3).

Reducción de la cal libre con la fluorita

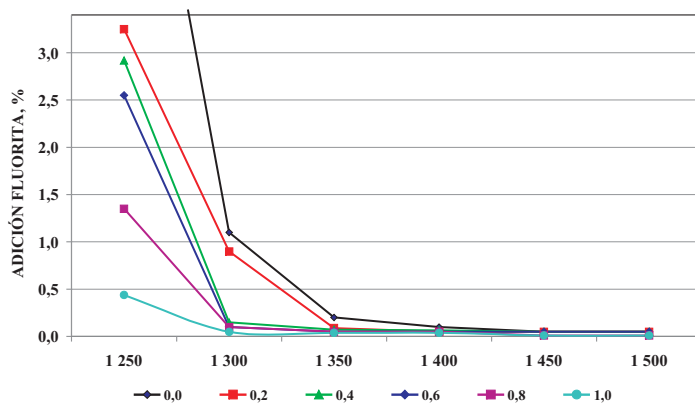


Figura 3. Efecto de la CaF_2 en la reacción del CaO con C_2S .

La adición de fluorita favorece la reacción del CaO con el $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ para formar el $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, (C_3S) hasta con 0.6% de adición de CaF_2 . (figura 4).

Efecto de la fluorita en la formación del C_3S

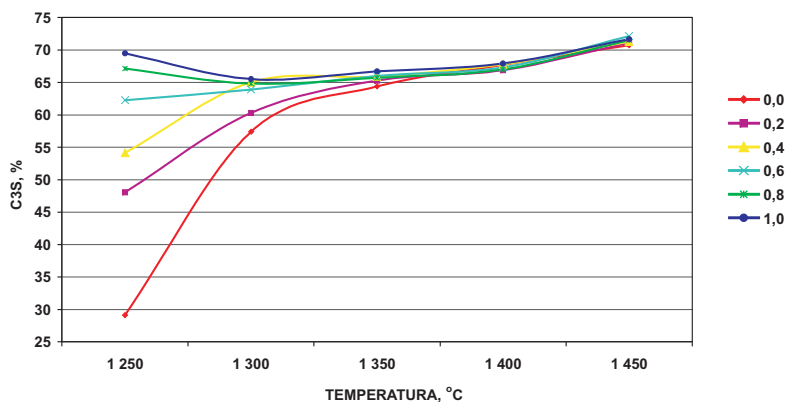


Figura 4. Efecto del CaF_2 y de la temperatura en el C_3S

Los ensayos en cementos, presentan un incremento de los tiempos de fraguado (tabla 4); las resistencia a la compresión se incrementen con la adición de CaF_2 , llegando a un máximo y luego descende.

A nivel industrial se obtuvo menores consumos de energía; la figura 5 muestra los cambios de temperatura del aire secundario y las kcal/kg de clinker.

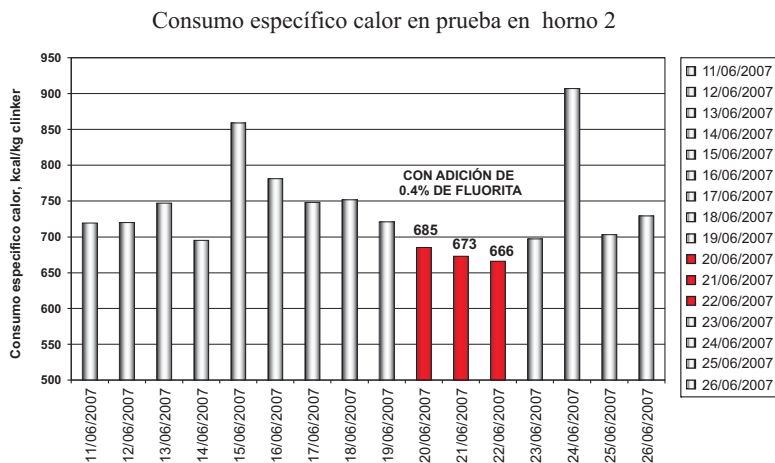


Figura 5: Prueba industrial de la fluorita, reducción energía térmica

Tabla 4. Característica química y física del cemento industrial con fluorita

ENSAYO AL CEMENTO	RESULTADO
Retenidos Malla 325, %	9,64
Blaine, cm^2/g	2 810
Expansión autoclave, %	0,16
Fluidez, %	97
Tiempo de Fraguado Inicial, min.	204
Tiempo de Fraguado Final, min.	342
Resistencia a la compresión	
1 día	121
3 días	209
7 días	326
28 días	382

Las microestructuras con flúor muestran granos más compactos, figuras 6 y 7.

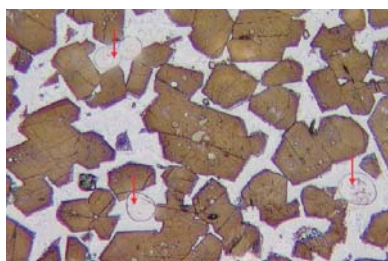


Figura 6. Microestructura señalándose la cal libre en clinker sin fluorita

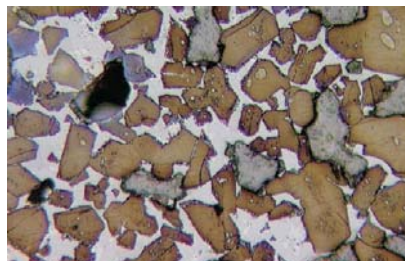


Figura 7. Clinker con adición de fluorita coloreada con HNO_3 . Con cristales 22 μm

CONCLUSIONES

- Con la adición de 0,4% de fluorita, el consumo de energía térmica durante el periodo de prueba industrial se redujo en 56,5 kcal/kg de clinker.
- Los tiempos de fraguado del cemento aumentaron ligeramente, estando dentro de las especificaciones de las normas técnicas ASTM, NTP y UNE.
- La resistencia a la compresión del cemento fabricado con fluorita en laboratorio se vio aumentado en 15% con respecto al cemento sin fluorita calcinado a la misma temperatura de 1400°C.
- A nivel de laboratorio la adición de 0,4% de fluorita en el rango de temperatura de clinkerización de 1300°C a 1350°C fueron las condiciones más convenientes para implementarlo industrialmente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores dan su agradecimiento a Cementos Lima S.A., Planta Atocongo, por el apoyo al desarrollo de esta investigación.

REFERENCIAS

1. F. Soria, (1982), "Composición Química Mineralógica de las materias primas y ahorro de energía en al industria del cemento", Expominer-82 España.
2. Luguin, (1989), "Influencia del fluoruro de calcio sobre los procesos de síntesis y actividad del cemento", Instituto químico-Tecnológico de Kazagia
3. M. Coll y J. Pont, (1979), "El espato fluor y la industria del cemento", Cemento Hormigón, Nov 1979, No 552, España.
4. O. Restrepo, J. Iván y J. Restrepo, (2007), "Efectos de algunas adiciones minerales Colombianas en la fabricación del clinker para cemento Pórtland I", Dyna No152, Medellín.
5. Blanco-Varela, M, Palomo, A., Puertas, F. y Vazquez, T. (1995) "Influencia de la incorporación conjunta del CaF_2 y del CaSO_4 en el proceso de clinkerización. Obtención de nuevos cementos". Materiales de construcción. No. 239. Instituto Eduardo Torroja. Madrid.