

USO DE HERRAMIENTAS COMPUTACIONALES PARA EL ESTUDIO DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DE CEMENTO PÓRTLAND

Daniel Esteban Jiménez¹, Oscar Jaime Restrepo Baena²*

1: Estudiante Maestría en Ingeniería- Materiales y Procesos, Grupo del Cemento y Materiales de Construcción, Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia

2: Msc. Ph.D. Metalurgia y Materiales, Grupo del Cemento y Materiales de Construcción, Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia

*Contacto: dejimenezv@unal.edu.co

RESUMEN

Para el estudio del proceso de fabricación del clinker de cemento Pórtland se utilizó el software de cálculos termodinámicos FactSage 6.4 en conjunto con la última actualización de la base de datos FT-oxid. En este artículo se examina el potencial de los cálculos termodinámicos de equilibrio de fases para contribuir al entendimiento y control del proceso. Se realizaron cálculos en condiciones de equilibrio y no equilibrio para sistemas asociados con la industria del cemento, esto es, el sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ el cual contiene los principales componentes del clinker de cemento Pórtland junto con compuestos minoritarios tales como MgO , K_2O y Na_2O , en un rango de temperatura coherente con el proceso estudiado ($800\text{-}1600^\circ\text{C}$). Se determinaron las fases presentes, su distribución y rangos de estabilidad. Los resultados se comparan con información experimental reportada en la literatura y los cálculos de Bogue. Se discute el alcance y limitaciones de la base de datos y el método del cálculo usado en esta investigación.

Palabras Clave: *Clinker, cemento Pórtland, Equilibrios de fase, Cálculos computacionales, FactSage*

ABSTRACT

FactSage 6.4 together with the latest update of the database FT-oxid has been used to study the process of making Portland cement clinker. This paper examines the potential of thermodynamic calculations of phase equilibria to contribute to understanding and control of the process. Calculations were performed at equilibrium and nonequilibrium on systems associated with cement, that is, the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ which contains the major components of Portland cement clinker with minor components such as MgO , Na_2O and K_2O in a temperature range consistent with the process studied ($800\text{-}1600^\circ\text{C}$). Phases present were determined, their distribution and stability ranges. The results are compared with experimental data reported in the literature and Bogue calculations. We discuss the scope and limitations of the database and the method used in this research.

Keywords: *Clinker, Portland cement, Phase equilibria, Computational calculation, FactSage*

1 INTRODUCCIÓN

El cemento Pórtland se obtiene moliendo un material sintético llamado clinker, con una pequeña cantidad de yeso. El clinker se produce calentando una mezcla de un componente rico en cal (caliza 80% p/p) y un componente que contenga óxidos de silicio, hierro y aluminio (arcilla 20%p/p) hasta la llamada temperatura de clinkerización que se encuentra en el rango 1400-1500 °C. El clinker contiene como mínimo 4 componentes, los dos principales son soluciones sólidas de dos silicatos cálcicos conocidos como alita (C_3S) y belita (C_2S), las otras dos son soluciones sólidas de dos aluminatos cálcicos [1,2]. De la proporción de estas 4 fases depende la calidad del producto final, por lo tanto el proceso debe ser controlado cuidadosamente para conseguir una consistencia deseada. La química en el horno se modifica con la presencia de impurezas introducidas durante el proceso de fabricación. Las impurezas provienen de los minerales, los aditivos y los combustibles. El contenido de impurezas puede tener un profundo efecto tanto en la estabilidad de las fases principales como en las propiedades físicas del producto final [3]. A primera vista la presencia de fases metaestables y condiciones de no homogeneidad hacen que los cálculos de equilibrios de fase sean poco prometedores, por otro lado existen muchos temas en los que los cálculos pueden hacer contribuciones [4-6]. El objetivo de esta investigación es usar el software FactSage 6.4 junto con la base de datos FT-Oxid que recientemente incluyó información para SO_3 , CaF_2 y álcalis (Na_2O , K_2O) para realizar diferentes cálculos que permitan un mayor entendimiento del proceso de fabricación del clinker además de discutir sobre el alcance y las limitaciones que tiene la base de datos y el método empleado.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

Para realizar los diferentes cálculos mostrados en esta investigación se usó el módulo Equilib del software FactSage en conjunto con la base de datos FT-oxid. La composición principal estudiada se basa en un sistema de cuatro componentes, $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ (sistema CSAF), que contiene los componentes presentes en mayor cantidad en el clinker, adicionalmente se estudió el sistema CSAF junto con algunos componentes que pueden encontrarse en cantidades menores, como MgO para formar el sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO$ (CSAF+M) y álcalis (Na_2O y K_2O) que forman el sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-Na_2O-K_2O$ (CSAF+NK). La composición estudiada en cada caso se encuentra en la Tabla 1 que es una modificación de la reportada en [1]. Para este estudio se recalcula cada vez a un 100% de masa en cada sistema.

Inicialmente se realizaron cálculos de equilibrio termodinámico para un rango de temperatura de 800 a 1600 °C y determinar las fases presentes, las temperaturas de formación de las fases y los rangos de estabilidad, en la segunda parte del estudio se realizaron cálculos para simular el proceso de enfriamiento del clinker, los cálculos se realizaron usando dos técnicas, la primera es un cálculo en equilibrio y la segunda sigue los lineamientos de la metodología adoptada en [5] para tener en cuenta algunos efectos cinéticos en el enfriamiento usando el modelo Scheil [7], los resultados obtenidos son comparados con los cálculos de Bogue e información experimental reportada en [1]. Finalmente se discute el alcance y las limitaciones de las bases de datos y el método adoptado para realizar la investigación.

Tabla 1. Análisis químico del clinker de cemento Pórland (%p/p)

	Mínimo	Promedio	Máximo	100%	CSAF	CSAF+M	CSAF+NK
CaO	58.1	64.18	68	67.06	68.94	67.73	68.25
SiO₂	18.4	21.02	24.5	21.96	22.58	22.18	22.35
Al₂O₃	3.1	5.04	7.6	5.27	5.41	5.32	5.36
Fe₂O₃	0.16	2.85	5.8	2.98	3.06	3.01	3.03
MgO	0.02	1.67	7.1	1.75		1.76	
K₂O	0.04	0.7	1.7	0.73			0.74
Na₂O	0	0.24	0.8	0.25			0.26
SO₃	0	2.58	5.35				
Cal Libre	0.03	1.24	3.68				
Total		99.52		100.00	100.00	100.00	100.00

3 RESULTADOS

3.1 Predicción de fases en equilibrio y rangos de estabilidad

En la tabla 2 se resumen los resultados para el cálculo de equilibrio de fases en el rango de temperatura 800-1600 °C, se reportan las fases presentes y los rangos de estabilidad que predice FactSage para las principales fases del clinker en los 3 sistemas estudiados, Lea y Parker determinaron que la mínima temperatura a la cual se forma la fase líquida es 1338°C [8], Factsage en el sistema cuaternario predice una temperatura de 1389 °C para la aparición de la fase líquida, la cual no es muy diferente de la reportada por Lea y Parker, para el caso en que se incluye MgO la temperatura de aparición de fase líquida es 1344 °C lo que está en acuerdo con lo reportado en la literatura, pues se considera que el MgO actúa como fundente. En el sistema que se incluyen álcalis (Na₂O+K₂O) el software predice fase líquida en todo el rango de temperatura, la causa principal que conduce a este resultado es que FactSage modela el líquido CaO-X (X= Na₂O, K₂O) como ideal, produciendo errores en los cálculos de este sistema. En cuanto a las demás fases de importancia las características de la predicción son similares el sistema CSAF y CSAF+M, en el caso del sistema CSAF+NK se encuentran diferencias apreciables, como ausencia de C2S por encima de 1370 °C y la separación del líquido debido a inmiscibilidad en Liq1 y Liq2.

3.2 Proceso de enfriamiento, cálculos usando técnicas en equilibrio y no equilibrio (modelo de Scheil): determinación de la composición mineralógica del Clinker

El enfriamiento del clinker de cemento Pórland se hace de forma rápida y comienza cuando el material aún está en el horno, bajo estas condiciones las fases presentes no están en equilibrio termodinámico, por tanto es necesario un modelo físico que tome en cuenta las velocidades relativas de algunos procesos, un método simple e implementado por FactSage es el modelo Scheil. En la figura 1 se presentan los resultados para los cálculos de enfriamiento usando el modelo de Scheil, en todos los casos se tiene formación de las principales fases presentes en el clinker, en la figura 2 se comparan los resultados del cálculo de enfriamiento con información

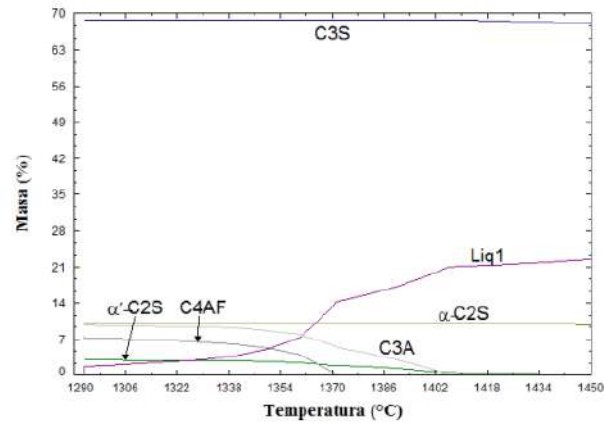
reportada en [1]. (Para un clinker de composición SiO₂ 21,31%, Fe₂O₃ 2,27%, Al₂O₃ 5,30%, CaO 64,99 %, MgO 1,09%, Na₂O 0,22% K₂O 0,73% y SO₃ 2,42%) y la obtenida con los cálculos de Bogue en los cuales se asume la presencia de un 1% de cal libre. En la figura se reportan las fases presentes a Tf, que es la temperatura a la que FactSage predice un 100% de solidificación, en el caso del sistema CSAF+NK, Tf corresponde a la temperatura donde queda el 17% líquido, de otra manera el software no converge ya que no es posible el 100% de la salificación. Los resultados para enfriamiento usando el modelo Scheil predicen una mayor cantidad de C₃S y una menor cantidad de C₂S en los sistemas CSAF y CSAF+M que los arrojados por los cálculos de Bogue además tienen una buena correspondencia con la información experimental.

Tabla 2. Predicción de fases en equilibrio y rangos de estabilidad para los sistemas estudiados desde 800 a 1600 °C usando FactSage

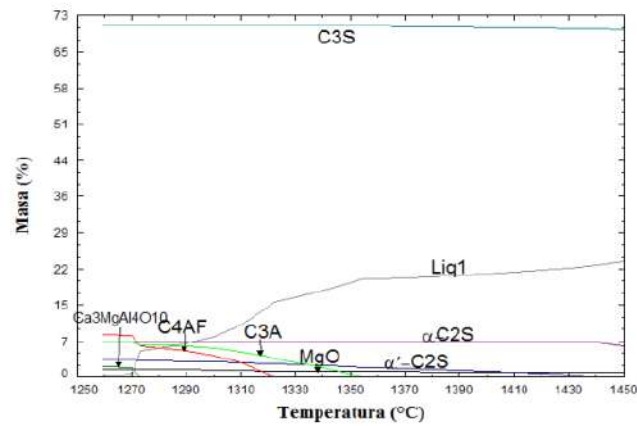
Fase	CSAF	CSAF+M	CSAF+NK
Liq1	>1388.9	>1344.04	800-1600
Liq2			<845.13 1365.08-1375.26
C ₃ S	>1327.5	>1327.5	>1328.72
C ₂ S			
γ	800-846.85	800-846.85	800-846.85
α'	846.8-1436.8	846.85-1436.85	846.85-1365.08
α	1436.85-1600	1436.85-1600	
C ₄ AF	800-1169.26	800-1169.26	800-1204.14
C ₃ A	800-1405.99	934.63-1354.42	800-1370.37
CaO	800-1327.93	800-1327.93	<1328.22 >1370.37
MgO		894.83-1578	
Ca ₃ MgSiO ₂ O ₈		800-894.83	
Ca ₃ MgAl ₄ O ₁₀		800-934.63	

4 DISCUSIÓN

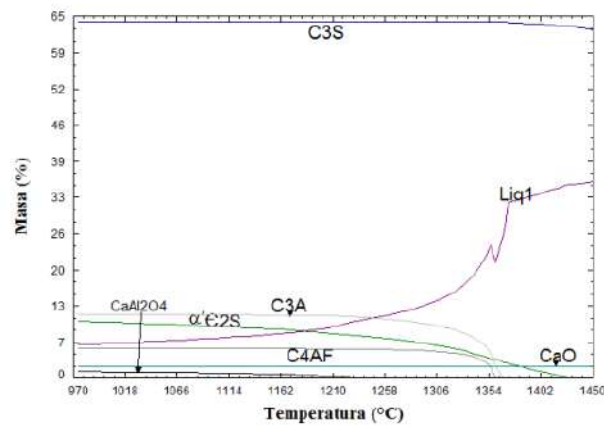
Los diferentes cálculos realizados muestran el potencial de los cálculos termodinámicos para su uso en el estudio del proceso de fabricación de cemento Pórtland, los resultados son de especial relevancia en sistemas CSAF y CSAF+N ya que son comparables tanto con información experimental como con los cálculos de Bogue, las principales limitaciones de la base de datos tienen que ver con el modelo para la fase líquida y las dos principales fases del clinker C₃S y C₂S, estas dos últimas no son compuestos estequiométricos por tanto es necesario un modelo para el C₃S y un mejor modelo tanto para el C₂S, para la fase líquida la principal limitación es al modelar sistemas que contienen Na₂O y K₂O pues algunos subsistemas se modelan como ideales por falta de información experimental lo que conduce a resultados irreales.



a)



b)



c)

Figura 1. Evolución de la masa para cada fase en el proceso de enfriamiento desde $T_i = 1450$ hasta T_f . (a) Enfriamiento Scheil sistema CSAF (b) Enfriamiento Scheil sistema CSAF+M (c)

Enfriamiento Scheil sistema CSAF+NK.

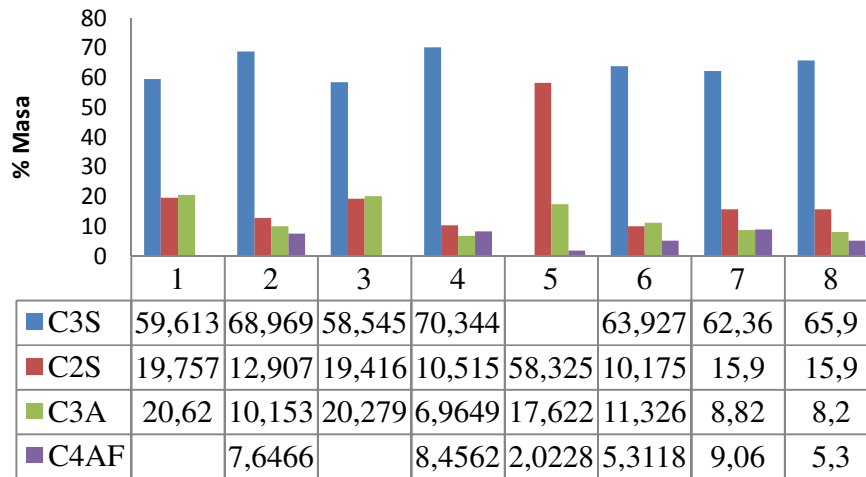


Figura 2. Predicción de fases para el proceso de enfriamiento del clinker usando cálculos en equilibrio (1,3 y 5) y no equilibrio o modelo Scheil (2,4 y 6) y comparación con cálculos de Bogue (7) e información experimental (8). 1 y 2: Sistema CSAF, 3 y 4: Sistema CSAF+M, 5 y 6: sistema CSAF+NK, 7: Cálculos de Bogue, 8: Experimental [1].

5 CONCLUSIONES

El uso de herramientas computacionales para el estudio del proceso de producción del cemento puede ser de gran ayuda, ya que debido a la velocidad de los cálculos es posible investigar efectos como cambios de composición, cambios en la temperatura, efecto de componentes minoritarios entre otros, el software FactSage es de especial ayuda en el estudio del sistema CSAF pues tiene información completa y los compuestos de importancia para la química del cemento pueden ser tratados ya sea como compuestos estequiométricos o como soluciones sólidas. Además de los cálculos de equilibrio químico y enfriamiento, con el software es posible calcular diagramas de fase, potenciales químicos, actividades, entalpías, entropías entre otras, lo que puede ser de especial ayuda para el estudio de la química del cemento.

La base de datos muestra limitación en especial cuando se estudian sistemas de más de cuatro componente, principalmente por falta de información experimental para generar modelos termodinámicos, lo que resalta la importancia del estudio de sistemas multicomponentes para generar información que permita el desarrollo de mejores modelos que conduzcan a unas mejores predicciones en sistemas de más de cuatro componentes.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Taylor, H. F. W., “cement chemistry”, London: Harcourt Brace Jovanovich, 1990.
2. Hewlett, P. C., “LEA’S chemistry of cement and concrete”, Oxford: Elsevier Science & Technology Books, 1998.

3. Moir, G.K. and Glasser, F.P., “Mineralisers modifiers and activators in the clinkering process,” Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi. National Council for Cement and Building Materials (NCB), New Delhi, India, pp. 125–152. 1992.
4. Noirfontaine, M. N., Tusseau-Nenez, S., Girod-Labianca, C., and Pontikis, V., “CALPHAD formalism for Portland clinker: thermodynamic models and databases”, Journal of Materials Science, vol. 47, no. 3, pp. 1471–1479, Sep. 2011.
5. Barry, T.I. and Glasser, F.P., “Calculations of Portland cement clinkering reactions,” Advances in Cement Research, vol. 12, no. 1, pp. 19-28, Jan. 2000.
6. Ghanbari Ahari, K., Thompson, D., Argent, B. B. and Sharp, J.H., “Phase Equilibria by Computational Calculations on Portland Cement Clinker”, Key Engineering Materials, Vols. 264-268, pp. 2131-2136, 2004.
7. Saunder, N., Miodowmik, A.P., “CALPHAD (Calculation of the phase diagrams): a comprehensive guide”, Pergamon Materials Series, Oxford, 1998.
8. Lea, F. and Parker T., “The Quaternary System CaO-Al₂O₂-SiO₂-Fe₂O₃ in Relation to Cement Technology”, Building Research Establishment, Technical Paper No 16, pp. 52, 1935.