

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



EFECTO DE LA INCORPORACION DE NIQUEL
EN EL CLINKER DE CEMENTO

POR:

PATRICIA LOPEZ ARMENDARIZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con ESPECIALIDAD en
INGENIERIA CERAMICA

CD. UNIVERSITARIA

OCTUBRE DE 1997

TM
Z5521
FCQ
1997
L6

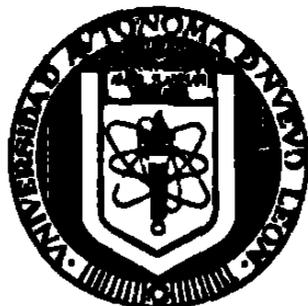


1020120121

TM
Z5521
FLQ
1997
L6

0125-06560

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



**EFFECTO DE LA INCORPORACION DE NIQUEL
EN EL CLINKER DE CEMENTO**

POR:

PATRICIA LOPEZ ARMENDARIZ

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con ESPECIALIDAD EN
INGENIERIA CERAMICA**

CD. UNIVERSITARIA

OCTUBRE DE 1997



FONDO TESIS

EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE NÍQUEL EN EL CLINKER DE CEMENTO

Aprobación de la Tesis.

MC HUGO BOLIO ARCEO
ASESOR Y DIRECTOR DE TESIS

DRA. LETICIA M. TORRES GUERRA
CO-ASESOR

DR. WALTTER LÓPEZ GONZÁLEZ
REVISOR Y SINODAL

DRA. PATRICIA QUINTANA OWEN
REVISOR Y SINODAL

MC LORENA LETICIA GARZA TOVAR
REVISOR Y SINODAL

MC MARTHA A. SUÁREZ HERRERA
COORDINADORA DE LA ESCUELA DE GRADUADOS EN CIENCIAS

CONTENIDO

Página

Índice de Tablas.....	i
Índice de Figuras.....	ii
Abreviaturas.....	iii
Resumen	iv

CAPÍTULO

1 INTRODUCCIÓN.	
1.1 GENERALIDADES.....	1
1.2 Manufactura de cemento.....	4
1.3 Inmovilización en cemento.....	7
1.4 Materiales alternos.....	10
1.5 Presencia de níquel en el cemento.....	13
1.6 Diagramas de Fases.....	18
2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.	
2.1 Métodos de prueba.....	23
2.2 Técnicas de caracterización.....	26
2.2.1 Difracción de rayos x.....	26
2.2.2 Espectroscopía de absorción atómica.....	30
2.2.3 Microscopía.....	32
2.2.3.1 Óptica de reflexión.....	32
2.2.3.2 Electrónica de barrido.....	33
3. EXPERIMENTAL.	
3.1 Diagramas de Fases.....	34
3.2 Incorporación de níquel.....	37
3.2.1 Extracción de Silicatos.....	38
3.2.2 Análisis por espectroscopía de absorción atómica.....	39
3.2.3 Microscopía.....	40
3.2.3.1 Óptica.....	40
3.2.3.2 Electrónica.....	40

4. RESULTADOS DEL ESTUDIO CON REACTIVOS ANALÍTICOS.....	41
4.1 Sistema CaO-NiO-Al ₂ O ₃	41
4.2 Sistema CaO-NiO-Fe ₂ O ₃	47
4.3 Sistema CaO-NiO-Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	50
5. RESULTADOS DEL ESTUDIO CON MATERIALES INDUSTRIALES.....	52
5.1 Extracción de silicatos.....	54
5.2 Espectroscopía de absorción atómica.....	57
5.3 Microscopía óptica.....	58
5.4 Microscopía electrónica de barrido.....	62
5.5 Efecto sobre la quemabilidad.....	69
6. CONCLUSIONES.....	72
7. BIBLIOGRAFÍA.....	74
Anexos.....	76

ÍNDICE DE TABLAS

	<i>Página</i>
Tabla 1. Zonas del horno de cemento.....	5
Tabla 2. Composición típica del cemento tipo portland.....	6
Tabla 3. Ventajas y desventajas del proceso de inmovilización.....	7
Tabla 4. Desechos utilizados como materias primas y combustibles alternos en la industria del cemento.....	12
Tabla 5. Propiedades de algunos metales refractarios.....	14
Tabla 6. Composición promedio de metales tóxicos en la corteza terrestre....	14
Tabla 7. Metales tóxicos presentes en cemento.....	15
Tabla 8 Composición química promedio de un catalizador utilizado en la industria del petróleo.....	16
Tabla 9. Composición química promedio de la escoria de la manufactura de aleaciones de níquel.....	17
Tabla 10. Resultados obtenidos en el diagrama CaO-NiO-Al ₂ O ₃	42
Tabla 11. Regiones en el diagrama CaO-NiO-Al ₂ O ₃	44
Tabla 12. Resultados obtenidos en el diagrama CaO-NiO-Fe ₂ O ₃	47
Tabla 13. Regiones en el diagrama CaO-NiO-Fe ₂ O ₃	49
Tabla 14. Resultados obtenidos en el diagrama CaO-NiO-Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	50
Tabla 15. Análisis químico de las harinas crudas utilizadas.....	53
Tabla 16. Contenido de NiO en el clinker y en la fase líquida. Resultados del análisis de absorción atómica.....	57

ÍNDICE DE FIGURAS

	<i>Página</i>
Figura 1.1 Proceso de manufactura de cemento portland.....	6
Figura 1.2 Tipos de reacción que se presentan durante la solidificación.....	20
Figura 1.3 Tipos de solución sólida.....	21
Figura 2.1 Planos. (a) Dos dimensiones y (b) Tres dimensiones.....	27
Figura 2.2 Ley de Bragg.....	28
Figura 3.1 Método cerámico.....	36
Figura 4.1 Diagrama de fases del sistema CaO-NiO-Al ₂ O ₃	44
Figura 4.2 Diagrama de fases del sistema CaO-NiO-Fe ₂ O ₃	49
Figura 5.1 Difracción de rayos-x de la fase líquida de HC1.....	55
Figura 5.2 Difracción de rayos-x de la fase líquida de HC2.....	56
Figura 5.3 Microscopía óptica del clinker producido con HC1.....	60
Figura 5.4 Microscopía óptica del clinker producido con HC1.....	61
Figura 5.5 Microscopía electrónica de barrido y EDX de HC1, 2% NiO.....	63
Figura 5.6 Microscopía electrónica de barrido y EDX de HC2, 2% NiO.....	64
Figura 5.7 Análisis de emisión dispersiva de rayos-x, EDX, para la fase líquida de HC1 y HC2, ambas con 2% de NiO.....	65
Figura 5.8 Microscopía electrónica de barrido para el clinker con 2% NiO.....	67
Figura 5.9 Variación en el contenido de CaO libre con respecto a la temperatura y a la cantidad de NiO para HC1	69
Figura 5.10 Variación en el contenido de CaO libre con respecto a la temperatura y a la cantidad de NiO Para HC2.....	70

ABREVIATURAS

C	CaO
S	SiO ₂
A	Al ₂ O ₃
F	Fe ₂ O ₃
N	NiO
T _f	Temperatura de fusión
r _i	Radio iónico
ppm	Partes por millón
ppb	Partes por billón

RESUMEN

Este trabajo fue desarrollado con el objeto de estudiar el efecto de la incorporación del níquel en el clinker de cemento.

Para ello se dividió en dos partes: la primera, que consta de la construcción de los diagramas de fases de los sistemas $\text{CaO-NiO-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CaO-NiO-Fe}_2\text{O}_3$ mediante la aplicación del método cerámico tradicional y la segunda en la evaluación de dichos sistemas, utilizando materiales industriales, a través de la producción de clinker con cierta cantidad de óxido de níquel grado reactivo.

Del estudio de los diagramas de fases se obtuvo que el níquel no se combina químicamente con el calcio, aluminio y hierro; es decir no se presentó la formación de compuestos ternarios en ninguno de los dos sistemas. El sistema $\text{CaO-NiO-Al}_2\text{O}_3$, presenta siete triángulos de compatibilidad y dos regiones de solución sólida; mientras que el sistema $\text{CaO-NiO-Fe}_2\text{O}_3$ presentó cinco triángulos de compatibilidad y tres regiones de solución sólida., lo cual nos indica que el níquel, una vez en el clinker, no formará compuestos con estos elementos.

La segunda parte de este trabajo consistió en evaluar los diagramas de fases estudiados, mediante la producción de clinker con adiciones de hasta 2% de NiO. Para ello se trabajó con dos harinas crudas, una prácticamente libre de hierro y otra con aproximadamente 2% de Fe_2O_3 . El clinker obtenido se sometió a diversos análisis entre ellos: extracciones selectivas, difracción de rayos x, espectroscopía de absorción atómica, microscopía óptica y electrónica.

Los resultados de este estudio indicaron que efectivamente el níquel no se combina con el calcio, aluminio y hierro presentes en el clinker, sino que reacciona con el magnesio presente para formar el compuesto MgNiO_2 .

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN.

1.1 GENERALIDADES.

Aún cuando la química del cemento esta bien documentada¹, está enfocada principalmente a las reacciones que ocurren entre sus cuatro compuestos mayoritarios, CaO, SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃;; mientras que la información existente respecto a elementos menores es reducida, tales elementos pueden provenir, en muchos casos, de las mismas materias primas que se utilizan.

Aunado a lo anterior, está la utilización de materias primas y combustibles alternos, que se presentan como una opción para la disminución de desechos², y que por su origen pueden contener en menor o mayor proporción elementos tóxicos, principalmente metales pesados³.

Todo esto ha incrementado la inquietud por saber de que manera actúan estos elementos, principalmente los metales pesados, en el proceso de producción de cemento. Es decir, si éstos se incorporan a alguna de las fases del clinker y en qué forma.

Estudios previos han mostrado que elementos como Cr, Cu y Zn, al ser adicionados en pequeños porcentajes al clinker, se distribuyen en la fase líquida de éste formada principalmente por óxidos de calcio, aluminio y hierro⁴.

Hasta ahora son pocos los estudios que muestran la manera en que estos elementos se incorporan al cemento, sobre todo en porcentajes considerables; es decir, si se combinan con calcio, silicio, aluminio o hierro e incluso con los elementos minoritarios como magnesio, titanio, manganeso, entre otros, presentes en la fase líquida.

El níquel tiene el lugar veinticuatro en abundancia sobre la corteza terrestre⁵, así que es muy factible que se encuentre en algunas materias primas. Por otro lado, la oportunidad que representa la utilización de materiales alternos en cuanto a los aspectos ecológico y financiero⁶, hace que desechos como catalizadores gastados de la industria petrolera así como la escoria producida en la manufactura de aleaciones hierro-níquel, ambos con un porcentaje considerable de níquel, surjan como posibles materias primas en la industria del cemento.

Sin embargo, para que lo anterior se lleve a cabo es necesario estudiar el comportamiento del níquel durante la producción de cemento, principalmente durante el proceso de sinterización, recordando que cada elemento tiene un comportamiento único y por lo tanto su interacción con las fases del clinker se debe tratar de manera individual.

El presente estudio busca evaluar el comportamiento del níquel en el clinker, ya que presenta propiedades físicas similares (radio iónico, punto de fusión, estado de oxidación, entre otros) a las de Cr, Cu y Zn, y se podría esperar que actúe también de manera semejante a ellos.

Para determinar el comportamiento del níquel se estudiarán las relaciones de equilibrio entre CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 y NiO mediante diagramas de fases y se confirmará su impacto industrial adicionando diferentes porcentajes de óxido de níquel a harinas crudas industriales.

1.2 MANUFACTURA DE CEMENTO.

El cemento está definido como una mezcla de compuestos finamente pulverizados que al mezclarse con el agua reaccionan (proceso de hidratación) y endurecen. Existen diferentes tipos de cemento de acuerdo a su aplicación⁷.

Los componentes principales en la manufactura de cemento portland son óxido de calcio (CaO), dióxido de silicio (SiO_2), trióxido de aluminio (Al_2O_3) y trióxido de hierro (Fe_2O_3); los cuales se obtienen principalmente de caliza, arcilla y mineral de hierro. Cuando es necesario se utilizan también materiales correctores, los cuales deben tener el más alto contenido del óxido que se busca en ellos y una composición química estable para evitar problemas de control de calidad.

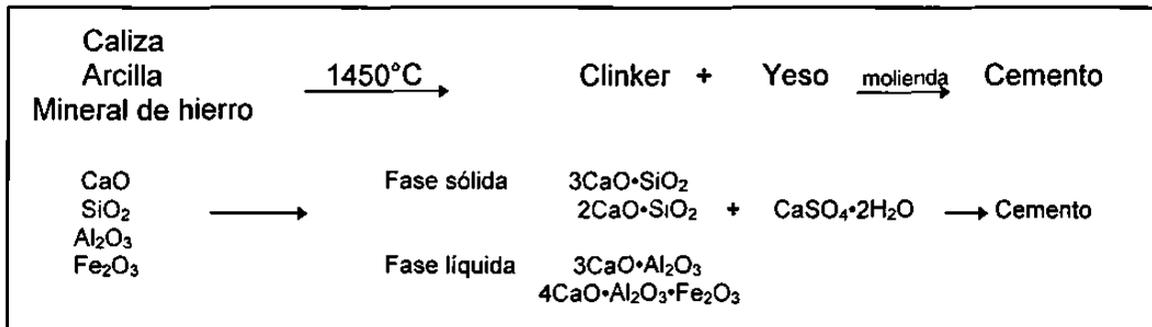
Cada una de las materias primas se trituran individualmente y se almacenan; posteriormente, dependiendo del tipo de cemento a producir, se dosifican de manera adecuada y se introducen a un molino donde se pulverizan a un tamaño determinado y se forma lo que se llama “harina cruda”.

Una vez que la harina cruda cumple con las especificaciones, se alimenta a los precalentadores y posteriormente pasa al horno cuya zona más caliente, zona de clinkerización, tiene una temperatura de 1450°C , Tabla1.

Durante su paso por el horno, la harina cruda sufre diferentes reacciones para formar un producto intermedio llamado “clinker”.

Tabla 1. Zonas del horno de cemento.

ZONA	Temperatura, °C
Precalentamiento	100 - 750
Calcinación	750 - 1000
Sinterización o Clinkerización	1000 - 1450
Enfriamiento	1450 - 1300



Las reacciones que se llevan a cabo son la formación de los silicatos tri y dicálcicos, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ y $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, (comúnmente llamados alita y belita respectivamente), los cuales quedan inmersos en una matriz de aluminato tricálcico, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, y ferroaluminato tetracálcico, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, estos últimos conocidos como fase líquida del clinker, Tabla 2.

Finalmente el último paso en la manufactura de cemento es mezclar el clinker con aproximadamente un 5% de yeso ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y, mediante un proceso de molienda adecuado, llevar la mezcla a un tamaño de partícula específico. El diagrama de la manufactura de cemento portland lo podemos ver en la Figura 1.1.

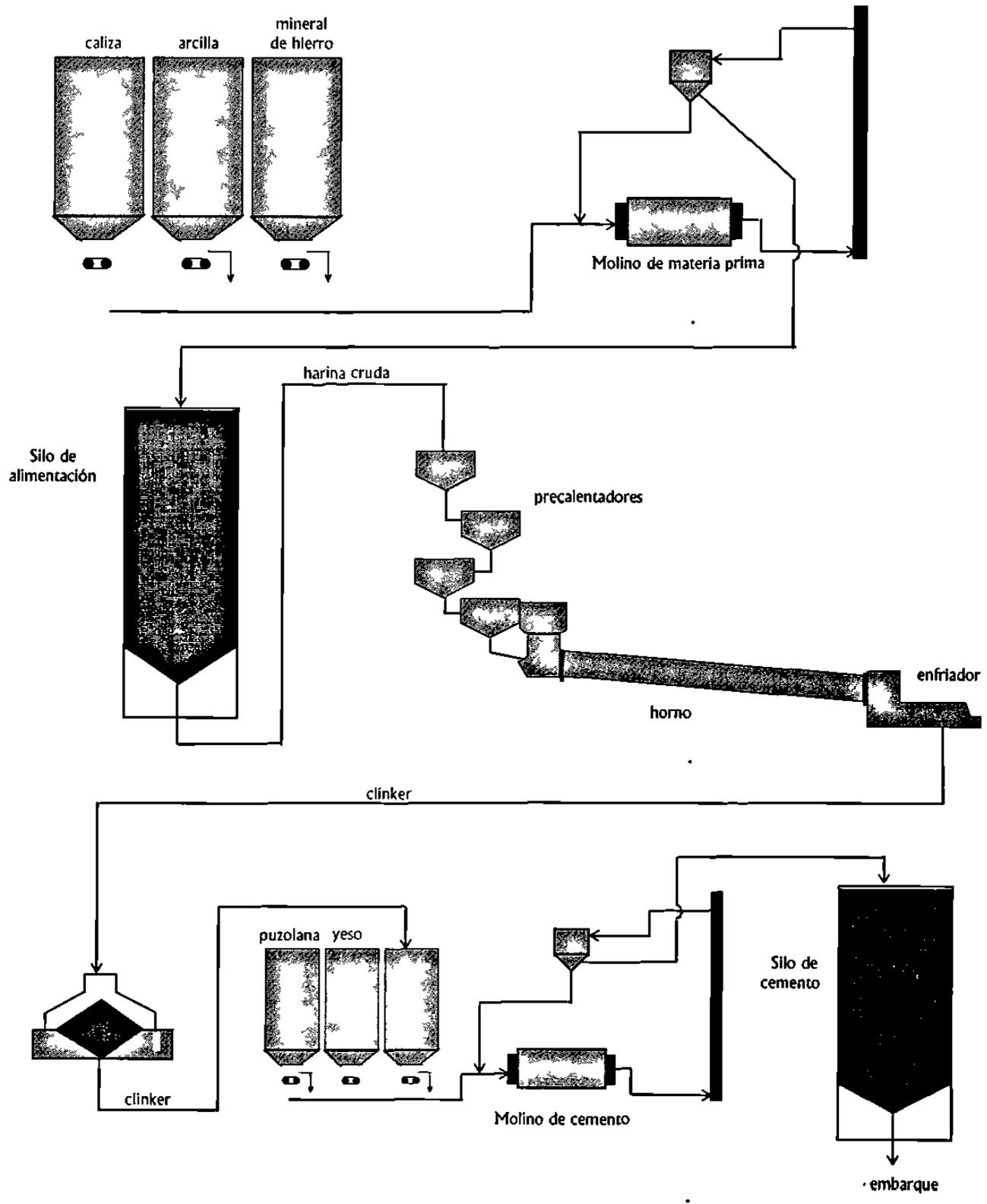


Figura 1.1. Diagrama del proceso de cemento.

Tabla 2. Composición típica del cemento tipo portland.

Especie	% Peso	Especie	% Peso
CaO	63	C ₃ S	50 - 70
SiO ₂	20	C ₂ S	20 - 30
Al ₂ O ₃	6	C ₃ A	5 - 12
Fe ₂ O ₃	3	C ₄ AF	5 - 12
SO ₃	2		
MgO	2	donde:	C=CaO
K ₂ O+Na ₂ O	1		S=SiO ₂
Otros	3		A=Al ₂ O ₃
			F=Fe ₂ O ₃

El yeso juega un papel muy importante en el comportamiento del cemento, ya que controla la velocidad del proceso de hidratación cuando éste se pone en contacto con agua.

Como se puede ver en la Tabla 2, además de los óxidos de calcio, silicio, aluminio y hierro en el cemento se encuentran otros elementos minoritarios como magnesio, titanio, manganeso y azufre, entre otros, los cuales se distribuyen en la fase líquida del clinker formando una serie de soluciones sólidas.

La dosificación de los materiales para formar la harina cruda se lleva a cabo de manera sistemática, no arbitraria, ya que para determinar si una nueva mezcla es adecuada, se debe evaluar su "quemabilidad".

La quemabilidad se define como la facilidad o dificultad que presenta una combinación de materiales para convertirse en clinker. Este factor es importante ya que afecta la operación del horno, la vida del refractario, el consumo de combustible y la cantidad del clinker producido, entre otros⁸.

1.3 INMOVILIZACIÓN DE DESECHOS EN CEMENTO. .

Durante algunos años se ha venido estudiando e incluso utilizando al cemento como medio para inmovilizar desechos peligrosos antes de enviarlos a confinar; esto es, mezclando estos desechos con cemento u otro material con propiedades cementantes con la finalidad de que el material quede atrapado dentro de la matriz de cemento una vez que éste ha endurecido⁹. El material es aislado físicamente y/o combinado químicamente con los componentes de la matriz de tal manera que no puede salir al entorno que lo rodea.

Algunas ventajas y desventajas del proceso de inmovilización¹⁰ en cemento se pueden ver en la Tabla 3.

Tabla 3. Ventajas y desventajas del proceso de inmovilización en cemento¹⁰.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
<ul style="list-style-type: none"> • Se cuenta con tecnología probada, incluyendo, si se requiere, procesamiento automatizado. • Materia prima económica. • Estándares para control de producción y calidad. Se pueden adaptar códigos para aplicaciones en construcción. • Es un material altamente probado como matriz. • Facilidad para incorporar modificadores de matriz sólida (escoria, cenizas de combustión, etc.) para mejorar la inmovilización de otros desechos. • Buena durabilidad en la naturaleza. • Matriz relativamente no tóxica y no inflamable. • Se pueden utilizar desechos húmedos. • Proporciona inmovilización tanto física como química, además la alta alcalinidad inhibe la actividad microbiológica. 	<ul style="list-style-type: none"> • Libera calor durante el fraguado. • Puede reaccionar con metales generando gases. • Una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos solubles pueden inhibir o evitar el fraguado. • Se degrada en ambientes fuertemente ácidos o en algunas soluciones salinas

Desafortunadamente la inmovilización en cemento sigue siendo un problema ecológico desde el punto de vista de la disposición de desechos, ya que se mantiene la necesidad de un espacio para confinar este material. Por esta razón se busca manejar estos desechos por otros medios distintos; pero hasta ahora, la manera más práctica de hacerlo es mediante el tratamiento térmico¹¹.

Por desgracia, el tratamiento térmico es extremadamente costoso debido a las altas temperaturas que se requieren, además su capacidad como método seguro, en cuanto a la emisión de gases de combustión, es limitada. Sin embargo, una alternativa al uso de incineradores industriales es el horno de la industria cementera¹²; el cual garantiza la descomposición total de estos desechos así como la emisión de gases no tóxicos a la atmósfera.

Los estudios realizados en este campo han demostrado que los hornos de cemento pueden destruir, de manera segura (sin emisión de gases tóxicos), casi todo tipo de desechos orgánicos, a la vez que proporcionan el beneficio adicional de recuperar cantidades substanciales de energía que de otra manera se desperdiciarían⁶.

Las características de operación del horno de cemento coinciden con, e incluso exceden, los requerimientos para el tratamiento térmico de estos materiales¹³. Algunas de ellas son: es un proceso de alta temperatura, grandes tiempos de retención, ambiente cáustico, flujo a contracorriente de la materia prima y de los gases de combustión, hay buen contacto e interacción entre las fases sólida y gaseosa durante el intercambio de calor, generalmente no produce desechos y presenta una buena absorción de elementos extraños al proceso, metálicos y no metálicos.

Por esta razón, actualmente no sólo se busca inmovilizar estos materiales en el cemento, sino incorporarlos a éste durante su proceso de fabricación, esto es, estudiar el comportamiento de estos materiales al alimentarlos al horno junto con la materia prima o como parte de ella y ver si se incorpora o no al clinker, y en caso de incorporarse, estudiar el mecanismo que lo controla y determinar si modifica las características del clinker.

1.4 MATERIALES ALTERNOS.

En los últimos años se ha venido incrementando la necesidad de saber cómo disponer de los desechos peligrosos, tanto líquidos como sólidos, de una manera segura ante el gran riesgo ecológico que éstos representan¹⁴.

Se conoce como desechos a aquéllos materiales que no se encuentran en fuentes naturales, sino que son generados por sistemas hechos por el hombre como casas, industrias, sistemas agrícolas, etc.

Mientras que se consideran como desechos peligrosos a aquellos residuos aislados, mezclados o en solución, sólidos o líquidos o en forma de lodos que son generados como subproducto de un proceso; así como los desechos resultantes de operaciones unitarias, o de limpieza de maquinarias e instalaciones, y que por sus características fisicoquímicas y toxicológicas representan un peligro para la vida humana, la salud o los ecosistemas¹⁵.

De acuerdo a sus características de peligrosidad, los desechos se clasifican en, según el Código CRETIB: Corrosivos, Reactivos, Explosivos, Tóxicos, Inflamables, y Biológico-infecciosos, en base a su comportamiento con el medio ambiente¹⁶.

Actualmente la tendencia en cuanto al manejo de los desechos peligrosos se lleva a cabo de acuerdo al siguiente esquema:

- Reducción; reducir tanto como sea posible la generación de desechos.
- Reciclaje; reutilizar los desechos generados.
- Tratamiento; físico, químico o térmico para disminuir su peligrosidad.
- Confinamiento; almacenamiento de los desechos en contenedores acondicionados adecuadamente para evitar posibles fugas del material.



Como se puede ver, el propósito principal es que los desechos o subproductos no sean destruidos o descartados hasta que se les haya extraído todo su valor económico recuperable; es decir, se busca disminuir al mínimo la cantidad de material destinado al confinamiento.

Por esta razón ha surgido el concepto de materiales alternos, esto es, materiales que siendo subproductos o desechos de una industria determinada puedan utilizarse como materia prima para otro proceso distinto.

Los beneficios de utilizar materiales alternos incluyen, entre otros, una reducción en el costo por disposición de desechos, reducción en la cantidad de material a confinar, reducción en la demanda de fuentes naturales y un incremento potencial en el valor de los desechos.

Sin embargo, al utilizar este tipo de materiales en la industria del cemento, es necesario tomar en cuenta tres factores¹⁷:

- El material a utilizar debe ser analizado para asegurar que su composición química no interfiera con el proceso.
- El contenido de hidrocarburos, ya que se deben prevenir emisiones excesivas.
- El estado físico del material debe ser compatible con el proceso de producción de cemento.

Algunos tipos de desechos que actualmente se utilizan como materias primas o combustibles alternos en la industria del cemento se pueden observar en la Tabla 4. Estos materiales contienen pequeñas cantidades de P, Cl, Cr, Cu, Zn, Pb, compuestos combustibles y óxidos útiles para la manufactura de cemento.

Tabla 4. Desechos utilizados como materias primas y combustibles alternos en la industria del cemento⁶.

ORIGEN	PRINCIPALES ELEMENTOS MENORES
Lodos producidos en plantas de tratamiento de aguas	P ₂ O ₅ 0.4%
Escoria de alto horno.	TiO ₂ < 3% MnO < 2%
Cenizas recuperadas de los gases de combustión producidos en plantas eléctricas. (fly ash).	P ₂ O ₅ <3% TiO ₂ < 3.5%
Cenizas precipitadas en incineradores en plantas eléctricas (bottom ash)	Cu 511 ppm
Material precipitado en los precipitadores eléctricos de plantas eléctricas.	Cu 214-485 ppm
Material precipitado en tanques de petróleo crudo o combustibles pesados.	Cr 16-398 ppm Pb 8-937 ppm
Llantas usadas de automóvil	Zn 1-1.6%

Dado que cada elemento químico tiene un comportamiento característico, su incorporación en el clinker se debe estudiar de manera separada.

1.5 EL NÍQUEL EN LA INDUSTRIA DEL CEMENTO.

El níquel se caracteriza por ser un metal de color plateado. Es maleable, dúctil, ferromagnético y buen conductor de calor y electricidad. Ocupa el lugar número veinticuatro en abundancia sobre la corteza terrestre.

Forma compuestos con cloro, azufre, silicio y oxígeno. Se combina con otros metales para formar aleaciones, la más conocida es la de hierro-níquel utilizada en la manufactura de acero inoxidable. Otras aleaciones son utilizadas para fabricar desde monedas y joyería hasta equipo de calentamiento y electrodos¹⁸.

El níquel, por sí solo, es un elemento refractario ya que su punto de fusión es elevado, 1455°C, y su óxido, NiO, tiene también esta característica pues funde a 1984°C.

La zona más caliente del horno de cemento alcanza una temperatura cercana a 1500°C, a esta temperatura los metales volátiles no sólo funden sino que se evaporan y forman parte de los gases de salida; mientras que los metales refractarios, alto punto de fusión, tienden a incorporarse al clinker para después formar parte del cemento.

Precisamente por características como refractariedad, radio iónico y estado de oxidación, Tabla 5, es muy probable que el níquel se distribuya en la fase líquida del clinker, siguiendo el comportamiento de metales como el zinc, cromo y cobre, reportado por Uchikawa⁶.

Tabla 5. Propiedades de metales refractarios.

Elemento	T_f , °C del óxido	r_i , Å	Edo. de oxidación
Níquel	1984	0.72	+ 2
Cobre	1330	0.69	+ 2
Zinc	1975	0.74	+ 2

El níquel puede entrar a la industria del cemento a través de las propias materias primas, ya que aún cuando los materiales extraídos de yacimientos naturales tienden a ser homogéneos, el contenido de elementos menores en arcillas y calizas puede ser muy variable, dependiendo de la geología específica del lugar. Es decir, además de los elementos principales para la manufactura de cemento, también están presentes pequeñas cantidades de otros elementos como sodio, potasio, magnesio, titanio, y fósforo, así como algunos metales pesados.

Lo anterior se puede ver más claramente en la Tabla 6, donde se observan las concentraciones promedio de algunos de estos metales en la corteza terrestre⁵, y de la cual podemos deducir que es factible que una materia prima tenga en mayor o menor proporción cierto contenido, ppm, de metales pesados, en este caso níquel, que es el elemento en el cual se enfoca el presente trabajo.

Tabla 6. Composición promedio de metales tóxicos en la corteza terrestre⁵.

	ppm
Antimonio	1.0
Arsénico	5.0
Bario	250
Berilio	6.0
Cadmio	0.2
Cromo	200
Plomo	16.0
Mercurio	0.5
Níquel	80
Selenio	0.1
Plata	0.1
Talio	0.6
Zinc	132

Complementando lo anterior, en la Tabla 7, se muestran los resultados obtenidos de un estudio realizado por la Asociación de Cemento Portland, PCA, para determinar la concentración de elementos menores en el cemento proveniente de 97 hornos de 89 plantas de cemento¹⁹. Aquí se puede observar que el níquel se presenta en 85 de los 97 hornos muestreados variando desde 10 hasta 129 mg/kg.

Tabla 7. Metales tóxicos presentes en cemento¹⁹.

	mg/kg			no.	
	mínimo	promedio	máximo		
volátil					
	Mercurio	<0.001	0.014	0.039	21
	Selenio	0.62	NM	2.23	6
	Talio	0.01	1.08	2.68	32
	Cadmio	0.03	0.34	1.12	42
	Plomo	1	12	75	82
	Antimonio	0.7	NM	4	2
	Plata	6.75	9.20	19.90	93
	Arsénico	5	19	71	54
	Níquel	10	31	129	85
	Bario	91	280	1402	94
	Berilio	0.32	1.13	3.05	93
refractario	Cromo	25	76	422	94

1. Para el promedio sólo se tomó en cuenta el número de muestras en que se encontró dicho metal.

2. NM indica que el valor promedio se puede ignorar debido que se detectó en pocas muestras.

3. No. indica el número de muestras en las que se detectó el elemento.

Además de las materias primas naturales, el níquel puede provenir, como ya se mencionó, del uso de materiales alternos, cuya demanda se ha incrementado en los últimos años.

Entre los materiales alternos que contienen níquel y que se pueden utilizar en la industria del cemento están: vidrios y esmaltes, cerámica electrónica, sales precipitadas de baños de regeneración de níquel, soluciones gastadas y residuos provenientes del proceso de niquelado, residuos de catalizadores, lodos de la manufactura de aleaciones de

hierro-níquel, lodos de tratamiento de aguas residuales en la producción de baterías de níquel-cadmio, entre otros^{15, 16}.

Algunos de estos materiales, contienen por lo menos uno de los principales compuestos que intervienen en la elaboración de cemento, como podemos ver en los siguientes ejemplos:

- Catalizador utilizado en la refinación de petróleo.

Como se observa en la Tabla 8, este material se puede utilizar como corrector de aluminio en la formulación de la harina cruda, debido a su alto contenido de Al_2O_3 . Sin embargo, es necesario realizar un análisis para determinar lo que sucede con el molibdeno y níquel, una vez que el material es alimentado al horno, ya que se encuentran en un porcentaje relativamente alto.

Tabla 8. Composición química promedio de un catalizador utilizado en la industria del petróleo²⁰.

	% Peso		ppm
SiO ₂	7.0	Mo	65 000
Al ₂ O ₃	62.0	Ni	3 000
Fe ₂ O ₃	0.85	Co	600
CaO	0	Cr	250
MgO	0.10	Zn	230
SO ₃	2.0	As	100
Na ₂ O+K ₂ O	1.5	V	1.0

- Escoria de la manufactura de aleación hierro-níquel.

La Tabla 9 muestra la composición de la escoria producida en el proceso de manufactura de aleaciones de hierro-níquel. Como se puede observar este material es químicamente adecuado para la manufactura de cemento; sin embargo, aquí el inconveniente además del alto contenido de níquel es su alta concentración de cromo, que

cuando se encuentra en su estado de oxidación VI es sumamente tóxico.

Tabla 9. Composición química promedio de escoria de hierro-níquel²⁰.

	% Peso		ppm
SiO ₂	46.9	Cr	8 280
Al ₂ O ₃	2.9	Ni	1 170
Fe ₂ O ₃	23.6	Zn	213
CaO	0.3	Co	176
MgO	28.4	Cu	97
SO ₃	0.02		
Na ₂ O+K ₂ O	0.05		

Actualmente existe un proceso patentado para utilizar una escoria de este tipo como agregado, sustituyendo a la arena sílica, en la fabricación de paneles de cemento²¹.

Estos son sólo dos ejemplos de materiales potencialmente útiles en la manufactura de cemento y que tienen un considerable contenido de níquel. Sin embargo, al utilizar materiales alternos es necesario determinar si dichos materiales no alteran el comportamiento del cemento tanto en el horno, durante su producción, como en su hidratación.

1.6 DIAGRAMAS DE FASES.

El conocimiento de la interacción de fases en sistemas cerámicos es básico para la utilización y desarrollo de materiales en la industria de refractarios, vidrio y otros procesos de alta temperatura como lo es la del cemento.²²

En el caso específico de este trabajo, buscaremos encontrar las relaciones entre los óxidos de calcio, aluminio y hierro con el óxido de níquel, todos ellos reactivos, mediante la construcción del diagrama de fases correspondiente a los sistemas $\text{CaO-NiO-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CaO-NiO-Fe}_2\text{O}_3$ y de esta manera establecer las bases científicas para la determinación del posible comportamiento del níquel en el clinker de cemento. Para ello es necesario dar una breve introducción de lo que son los diagramas de fases, así como de algunas situaciones que pueden presentarse durante el desarrollo de los mismos.

Los diagramas de fases muestran de manera gráfica los intervalos de temperatura o presión y composición sobre el cual las fases o mezclas de fases son estables bajo condiciones de equilibrio termodinámico. Están basados en la llamada regla de las fases derivada por W.J.Gibbs, desarrollada a partir de la primera y segunda ley de la termodinámica, y sirve para definir las condiciones de equilibrio en términos de la relación entre el número de fases y componentes del sistema. Esta regla se aplica estrictamente bajo condiciones de equilibrio termodinámico; aunque, durante la práctica, se utiliza en algunas situaciones de no equilibrio.

La regla de las fases está definida como:

$$F = C - P + 2$$

donde:

F = grados de libertad (número de variables independientes)

C = número de componentes en el sistema

P = número de fases en el sistema

Los diagramas de fase son de gran utilidad ya que gracias a ellos se explican los cambios que pueden ocurrir al exponer un material a una temperatura determinada, indican la temperatura más baja a la cual aparecerá la fase líquida e incluso en qué cantidad. Además son una herramienta de apoyo muy útil en el desarrollo de nuevos productos.

Aunque es indudable el hecho de que la mayoría de los materiales no alcanzan el equilibrio durante el proceso de producción, los diagramas de fases son de gran valor en la industria. Sin embargo se debe tomar en cuenta que la mayoría de las materias primas utilizadas a menudo son impuras debido a que son tomadas de fuentes naturales.

Durante la construcción de un diagrama de fases se manejan mezclas de dos o más compuestos distintos, de tal manera que se pueden presentar tres diferentes tipos de reacción, Figura 1.2:

1. La formación de dos fases cristalinas distintas, debido a que durante la solidificación, la inclusión de átomos de soluto en la estructura cristalina del solvente produce un incremento en la energía de la red y los átomos de soluto son rechazados.

2. Si la inclusión de átomos de soluto en la estructura del solvente es de una manera ordenada, resulta en un sistema de menor energía, formando un compuesto.

Este compuesto, puede tener la característica de fundir congruente o incongruentemente.

Se dice que un sólido funde congruentemente cuando su composición en estado líquido es la misma que en estado sólido; mientras que un sólido que funde incongruentemente da origen a otro sólido y un líquido, de tal manera que su composición varía.

3. La reacción resulta en la formación de una solución sólida si los átomos de soluto se fijan en la red del solvente de una manera al azar para formar una fase cristalina sencilla.

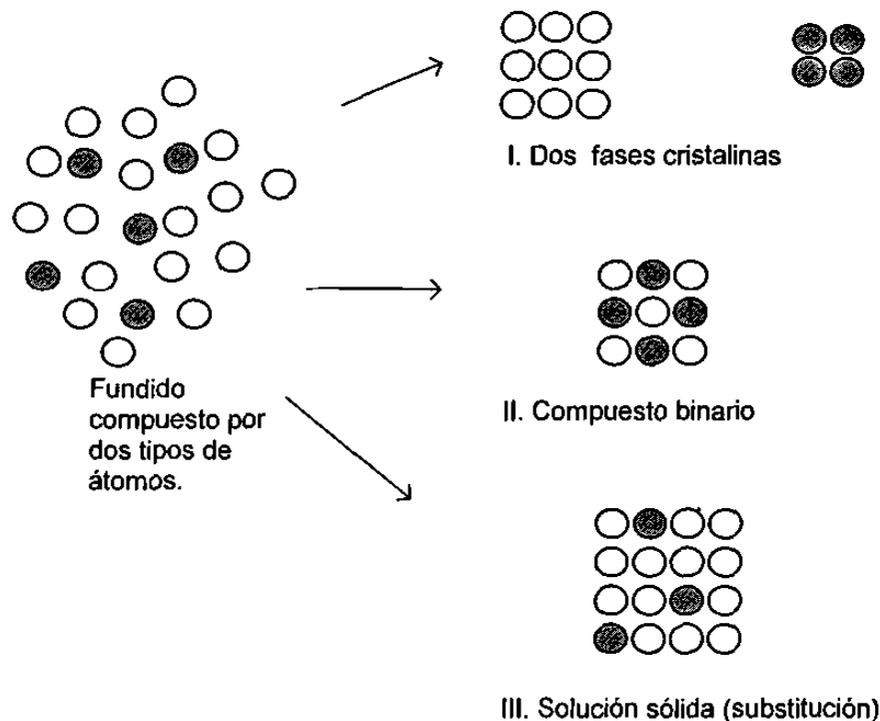


Figura 1.2 Posibles reacciones durante el proceso de solidificación.

SOLUCIÓN SÓLIDA.

El término solución sólida se define de dos formas: como una sustancia cristalina sencilla que puede variar su composición dentro de límites finitos, sin la aparición de fases adicionales; y cuando se refiere al medio por el cual especies atómicas pueden estar presentes en un compuesto en una relación diferente a la estequiométrica.

La solución sólida puede ser de dos tipos:

1. Solución sólida de sustitución, en la cual los átomos de soluto ocupan posiciones normalmente ocupadas por átomos de solvente, Figura 1.3. Es decir, los átomos de soluto substituyen a los átomos de solvente, y
2. Solución sólida intersticial, en la cual los átomos de soluto se fijan o acomodan en los espacios o intersticios formados por los átomos de solvente, Figura 1.3.

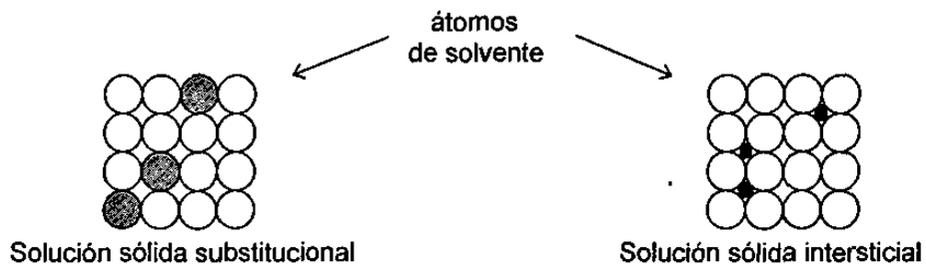


Figura 1.3 Tipos de solución sólida.

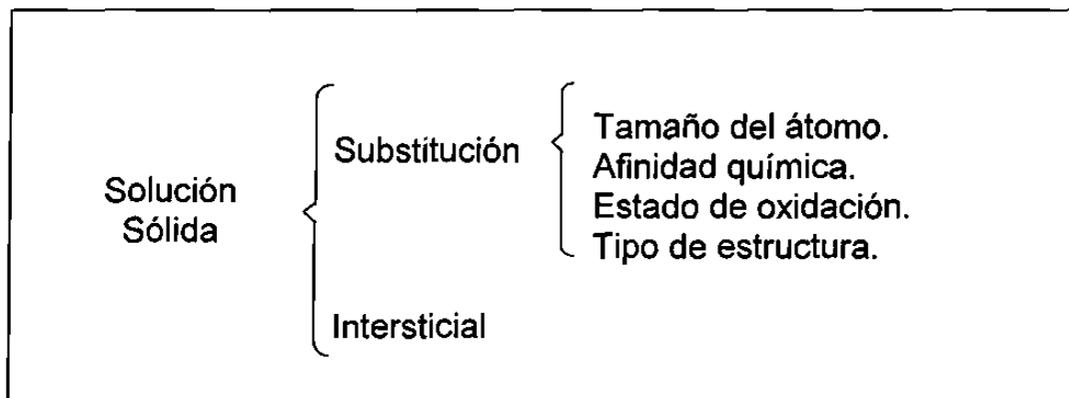
La solución sólida substitucional está influenciada por varios factores, como son:

Tamaño, si el átomo de soluto es aproximadamente igual al del átomo anfitrión (solvente) se da una solución sólida completa. Sin embargo, si el tamaño entre ellos difiere en un porcentaje mayor a ± 15 , la sustitución se dará en menor grado.

Afinidad química, si existe una fuerte afinidad entre los dos tipos de átomos se puede lograr una configuración más estable (de menor energía libre) al formar un nuevo compuesto.

Estado de oxidación, si el átomo de soluto difiere en valencia del átomo de solvente, la solución sólida estará limitada por cambios estructurales que serán requeridos para mantener una electroneutralidad global.

Tipo de estructura, para que exista una solución sólida se requiere que la estructura de los compuestos que intervienen sea similar.



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.

2.1 MÉTODOS DE PRUEBA.

2.1.1 MÉTODO CERÁMICO.

Se dispone de varios métodos para la preparación de sólidos cristalinos dependiendo del tipo de producto deseado. El más utilizado es el método cerámico.

La reacción en estado sólido o método cerámico para la preparación de sólidos cristalinos consiste en la reacción directa, en estado sólido, de una mezcla de materiales sólidos de partida.

Los sólidos generalmente no reaccionan al estar juntos a temperatura ambiente durante un tiempo razonable y es necesario calentarlos a temperaturas altas en el intervalo de 1000 a 1500°C, o mayores, para que se lleve a cabo la reacción a una velocidad adecuada.

Las reacciones en estado sólido dependen de dos tipos de factores:

1. Termodinámico, que nos dice si una reacción en particular puede ocurrir en función de los cambios de energía libre involucrados, y
2. Cinéticos, que determinan la velocidad a la cual ocurre la reacción.

Durante el desarrollo de este trabajo, se utilizó el método cerámico para la construcción de los diagramas de fases CaO-NiO-Al₂O₃ y CaO-NiO-Fe₂O₃.

2.1.2 QUEMABILIDAD.

La quemabilidad está definida como la facilidad o dificultad que presenta una combinación de materiales para convertirse en clinker. Es importante determinarla cuando se maneja una nueva mezcla de materias primas, ya que afecta la operación del horno, la vida del refractario, el consumo de combustible y la cantidad y calidad del clinker producido, entre otros⁸.

Se ha establecido, por convención, determinar la quemabilidad de una harina cruda en base al óxido de calcio no reaccionado (cal libre) después de quemar el material cierto tiempo a una cierta temperatura. El contenido de cal libre de un clinker de buena calidad no debe ser mayor de 1.5%.

Este método de prueba en la industria del cemento es esencial; sin embargo, no existe una ruta única a seguir para su determinación. Es decir, cada productor de cemento, proveedor de equipo o personas involucradas en esta área, posee su propio método de evaluación, lo cual hace que sus resultados no sean comparables.

En el caso particular de este trabajo, se utilizó el método establecido en el Grupo CEMEX para determinar la quemabilidad, el cual es el siguiente: se preparan pastillas de la harina cruda, perfectamente homogeneizada, prensando el material a 5 toneladas, posteriormente se colocan en charolas de platino y se someten a tratamiento térmico utilizando rampas

de calentamiento y enfriamiento de 15°C/m. Las muestras se mantienen 2 horas a la temperatura de 1450°C, que es aproximadamente la temperatura máxima del horno de cemento. El producto obtenido de este tratamiento térmico se le determina el contenido de cal libre. Para completar la evaluación, el procedimiento se repite con otras pastillas de la misma harina cruda a 1340°C, y a otras temperaturas de interés que puedan ayudar a determinar el comportamiento de la harina cruda dentro del horno.

2.2 TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN.

2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Se conoce como rayos x a la radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta, de aproximadamente 1Å. Ocupan la región entre los rayos γ y los rayos ultravioleta en el espectro electromagnético²³.

Los rayos x son producidos cuando un haz de electrones acelerados, golpea un blanco metálico, a menudo cobre. Esto es, los electrones incidentes tienen suficiente energía para ionizar algo de los electrones 1s (capa K) del cobre. Un electrón en un orbital externo (2p o 3p) inmediatamente ocupa la vacante del nivel 1s y la energía liberada en la transición aparece como radiación x. Las energías de transición tienen valores fijos y por lo tanto resultan rayos x característicos para dicha substancia.

Esta técnica se basa en la Ley de Bragg, la cual considera que los cristales están formados por “planos”, o “capas de átomos”, de tal manera que cada uno actúa como un “espejo” semitransparente.

Cualquier estructura cristalina (metálica, iónica, etc.) puede, en ciertas orientaciones ser considerada como si estuviera construida por capas o planos de átomos para formar una estructura tridimensional. Estas capas a menudo están relacionadas de una manera sencilla a la celda unitaria del cristal, de tal manera que, por ejemplo, una cara de la celda unitaria

puede coincidir con una capa de átomos. Sin embargo, no se cumple lo contrario principalmente en estructuras más complejas.

Los planos de la red cristalina están definidos a partir de la forma y dimensiones de la celda unitaria. Son completamente imaginarios y simplemente proporcionan una referencia de la posición de los átomos dentro de la estructura cristalina.

Para visualizar mejor lo anterior, consideremos el arreglo en dos dimensiones que se muestra en la Figura 2.1a, este arreglo de puntos puede ser dividido en varios grupos de líneas y para cada uno hay una distancia perpendicular característica, d , entre pares de líneas adyacentes. En tres dimensiones estas líneas se convierten en planos, y los planos adyacentes están separados por la distancia interplanar d , Figura 2.1b.

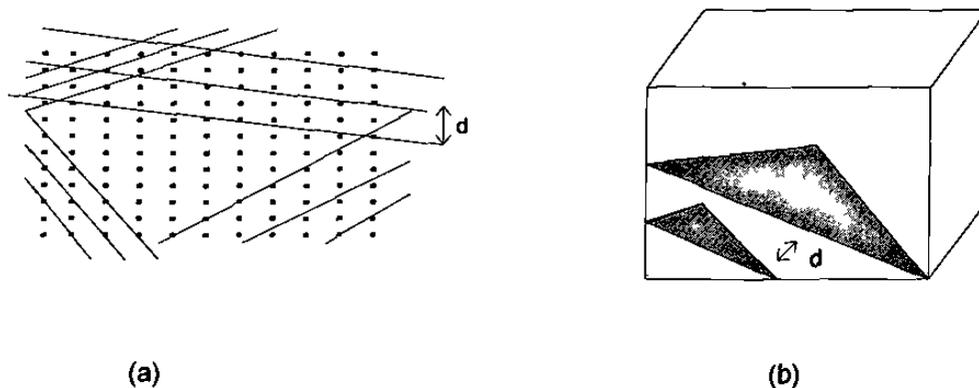


Figura 2.1. Planos. (a) Arreglo en dos dimensiones, y (b) Arreglo en tres dimensiones

Es decir, la Ley de Bragg nos dice que algunos de los rayos x son reflejados por un plano con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, pero el resto son transmitidos y subsecuentemente reflejados por los planos siguientes. La derivación de esta ley se muestra en la Figura 2.2

Dos rayos 1 y 2 son reflejados de planos adyacentes, A y B, dentro del cristal. El rayo 22' tiene que viajar una distancia extra xyz comparada con 11', y para que 1' y 2' estén en fase, la distancia xyz debe igualarse a una longitud de onda global.

Figura 2.2. Ley de Bragg.

La distancia perpendicular entre pares de planos adyacentes, distancia interplanar, y el ángulo de incidencia, θ , o ángulo de Bragg, están relacionados a la distancia xy por:

$$xy = yz = d \text{ Sen} \theta$$

entonces, $xyz = d \text{ Sen} \theta$

pero $xyz = n\lambda$

por lo tanto $2d \text{ Sen} \theta = n\lambda$ Ley de Bragg

Durante el desarrollo de este trabajo se utilizó la técnica de difracción de rayos x en polvos, la cual se llama así precisamente porque se hace incidir un haz de rayos x sobre la muestra finamente pulverizada.

Un patrón de difracción de rayos x en polvos es un conjunto de líneas o picos, cada una con diferente intensidad y posición (distancia interplanar, d , o ángulo de Bragg, θ). Para una sustancia dada, la posición de las líneas es fija y son características de dicha sustancia, es decir, el patrón de difracción funciona como una huella digital que hace la identificación más sencilla.

Este método nos sirve principalmente para la identificación de fases, pero también se utiliza en el análisis cuantitativo de fases, la determinación de los parámetros de celda y en la determinación de estructuras cristalinas, entre otros.

2.2.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

La absorción atómica es una técnica que implica la absorción de luz por átomos libres, utilizándose este principio en la determinación de la concentración de metales en solución.²⁴

Como sabemos, el átomo consiste de un núcleo central, compuesto de protones y neutrones, que está rodeado por orbitales donde se localizan los electrones. Los átomos pueden absorber cantidades discretas de calor o luz. Cuando absorben esa energía el electrón de valencia (electrones ubicados en los niveles exteriores del átomo) se mueve a niveles de mayor energía.

La longitud de onda de la luz absorbida es proporcional al espacio entre los niveles energéticos, mientras más grande es el espacio, la longitud de onda de la energía luminosa absorbida es más corta. Como cada elemento tiene un arreglo definido de niveles de energía, también tiene un determinado arreglo de longitudes de onda donde absorbe energía.

De esta manera el espectro de absorción se obtiene cuando los átomos son sometidos a una radiación de longitud de onda adecuada para el tipo de elemento (correspondiente a la diferencia de energía entre el estado excitado y el estado basal). La emisión o absorción de la radiación se origina a partir de la transición entre dos estados de energía.

El análisis por espectroscopía de absorción atómica está sujeto a pocas interferencias; sin embargo, las que ocurren están bien estudiadas y documentadas, lo que la hace una técnica cuyos resultados son aceptables. La preparación de la muestra es relativamente sencilla, ya

que generalmente sólo se requiere disolverla en un ácido adecuado. Se pueden analizar concentraciones que van desde partes por billón (ppb) hasta niveles porcentuales.

2.2.3 MICROSCOPIA.

Es una de las herramientas básicas de caracterización que nos permite definir las características morfológicas de los materiales así como sus propiedades ópticas.

La microscopía puede ser óptica o electrónica, y éstas a su vez pueden ser de transmisión o reflexión dependiendo si se hace pasar o incidir un haz de luz o electrones respectivamente.

2.2.3.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DE REFLEXIÓN²³.

Podemos observar partículas en un intervalo de magnificación de 10 a 100x. Es adecuada para analizar superficies de materiales, especialmente opacos. Se utiliza en metalurgia, mineralogía y cerámica. Las muestras se preparan en sección pulida, es decir, la superficie a analizar debe estar perfectamente pulida (acabado espejo), y generalmente son atacadas químicamente para obtener una mejor definición de las fases presentes. Consiste en hacer incidir un haz de luz sobre la muestra y observar su imagen, por el fenómeno de reflexión, a través del microscopio.

El tipo de información que se obtiene con esta técnica es: textura del sólido, fases presentes, su identificación, número, tamaño y distribución de partícula.

2.2.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE REFLEXIÓN. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO, SEM^{23, 24}.

Es una técnica muy versátil capaz de proporcionar información estructural con una amplia magnificación.

La microscopía electrónica de barrido complementa a la microscopía óptica en el estudio de la textura, topografía y características de superficie de polvos o piezas sólidas. Se pueden observar partículas de hasta décimas de micras, tiene la característica de proporcionar profundidad en la imagen, lo que produce una calidad de tercera dimensión, además esta técnica proporciona la opción de realizar un análisis químico de la muestra. El rango de magnificación en el que trabaja es de hasta 100,000x.

La preparación de la muestra no es complicada, generalmente lo único que se necesita es recubrirla con una capa delgada de metal (Au, Au-Pd, Cr, Ag o C), especialmente si no es conductora, esto para prevenir una acumulación de carga sobre la superficie de la muestra.

La técnica de microscopía electrónica de barrido consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz de electrones que barre sistemáticamente la superficie, lo que produce la emisión de rayos-x y electrones secundarios. Los primeros sirven para realizar el análisis químico y los segundos para producir la imagen de la muestra en la pantalla. Los electrones, de longitud de onda mucho más corta que los rayos-x, son emitidos por un filamento de tungsteno y acelerados por un campo electromagnético.

EXPERIMENTAL

EXPERIMENTAL.

La parte experimental de este trabajo se llevó a cabo en dos partes: La primera consta de la elaboración de los diagramas de fases de los sistemas CaO-NiO-Al₂O₃ y CaO-NiO-Fe₂O₃; mientras que la segunda, en estudiar los efectos que produce el NiO en el clinker partiendo de materias primas industriales.

3.1 DIAGRAMAS DE FASES.

Los diagramas de fases se realizaron a partir de CaCO₃, NiO, Al₂O₃ y Fe₂O₃ grado analítico. El carbonato de calcio se calentó a 200°C por dos horas y los óxidos a 950°C durante el mismo tiempo con la finalidad de eliminar posible humedad y agua de cristalización. Posterior al tratamiento térmico todos los reactivos se analizaron por difracción de rayos X en polvos para confirmar su pureza.

La elaboración de los diagramas se llevó a cabo mediante la aplicación del método cerámico tradicional, descrito en la Figura 9.1; es decir, se prepararon diversas composiciones dentro del sistema tomando como base las posibles relaciones entre los compuestos de los sistemas binarios. Se pesó la cantidad correspondiente de cada reactivo y se colocó la mezcla en un crisol de platino, previa homogeneización con acetona. Posteriormente se les dio un tratamiento térmico de 600 a 950°C y se mantuvo esta última temperatura por 2 horas con el objeto de

eliminar el CO₂ del carbonato de calcio. El proceso de descarbonatación se comprobó pesando la muestra antes y después del calentamiento a 950°C.

Una vez completa la descarbonatación, cada muestra se homogeneizó con la ayuda de acetona en un mortero de ágata y posteriormente se colocó en la estufa para eliminar completamente la acetona. Se prepararon pastillas de aproximadamente 0.5 gramos y se colocaron en el crisol de platino para más tarde llevarlo a reacción en un intervalo de 1150 a 1450°C, para el sistema con alúmina y de 1100 a 1300°C para el sistema con óxido férrico, en función de la composición y buscando evitar la fusión, por períodos de 8 a 10 horas.

Se observó la evolución de cada una de las reacciones utilizando la técnica de difracción de rayos x en polvos, analizando las muestras antes y después de cada tratamiento térmico hasta llegar al equilibrio.

El análisis de difracción de rayos x se llevó a cabo un intervalo de 2θ de 15 a 75° y una velocidad de barrido de 3°/min.

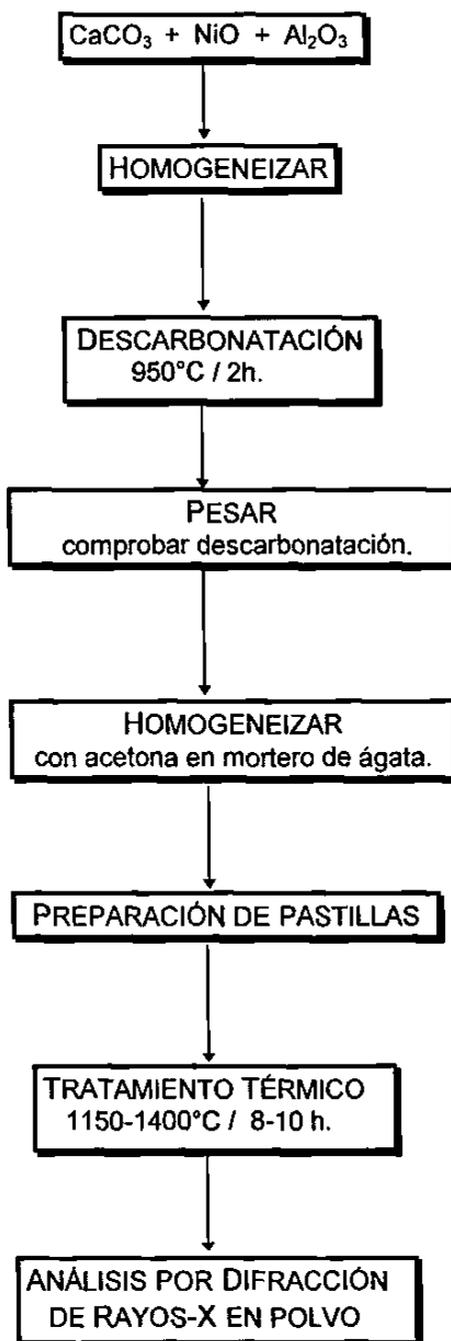


Figura 3.1 Método cerámico tradicional.

3.2 PREPARACIÓN DE CLINKER CON ADICIONES DE NiO.

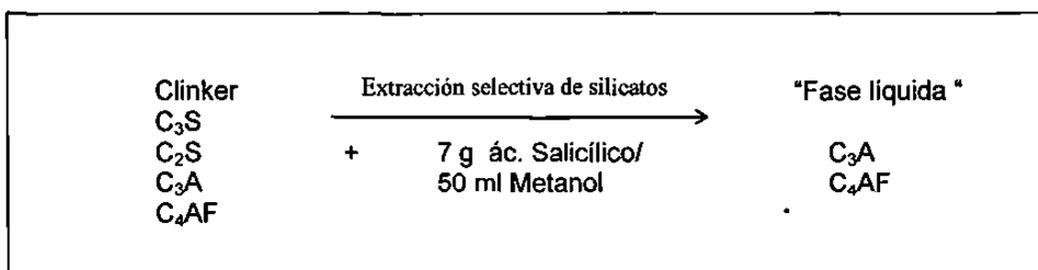
Para analizar el efecto del níquel en el clinker se partió de dos harinas crudas, una prácticamente libre de Fe_2O_3 , aproximadamente 0.2%, llamada HC1 y otra con aproximadamente 2% de Fe_2O_3 , llamada HC2, correspondientes a cementos blanco y gris respectivamente, a las cuales se les hizo adiciones de níquel, como NiO reactivo, de hasta 2 % en peso en incrementos de 0.5%.

La utilización de estos dos materiales obedece a que se buscará simular el sistema $\text{CaO-NiO-Al}_2\text{O}_3$ al trabajar con HC1 y hacer lo mismo con el sistema $\text{CaO-NiO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a través de HC2, para de esta manera determinar el impacto producido por el níquel al utilizar materiales industriales.

Una vez homogeneizadas cada una de las mezclas de harina cruda y NiO, se procedió a hacer pastillas de aproximadamente 15 gramos, prensadas a 5 ton, mismas que se sometieron a tratamiento térmico, en un horno eléctrico, a la temperatura 1450°C por 2 horas, con rampas de calentamiento y enfriamiento adecuadas para producir un clinker similar al obtenido bajo condiciones industriales. El clinker obtenido se sometió a la determinación de cal libre.

3.2.1 EXTRACCIÓN SELECTIVA DE SILICATOS.

Como se mencionó en la introducción es probable que por las características del níquel, éste se distribuya en la fase líquida, así que los clinker obtenidos se sometieron a una extracción selectiva de silicatos. Es decir, se eliminaron tanto el C_3S como el C_2S de los clinker para obtener solo la fase líquida formada por el C_3A y el C_4AF . Se utilizó una mezcla de ácido salicílico y metanol en una proporción 7g/50ml. El procedimiento detallado se muestra en el Anexo A-1.



Posteriormente el producto fue analizado por difracción de rayos-x en polvos, utilizando una velocidad de barrido de $3^\circ/\text{min}$, para determinar la presencia de fases ajenas a las la fase líquida del clinker, C_3A y C_4AF .

3.2.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

Con el propósito de determinar la distribución del níquel, ya sea en los silicatos (fase sólida) o en los aluminatos (fase líquida) o en ambos, los clinker obtenidos y su respectiva fase líquida, obtenida en 3.2.1, se analizaron por espectrometría de absorción atómica.

Las muestras fueron tratadas con HCl diluido (1:3) para su disolución, y posteriormente se hicieron las diluciones adecuadas para el análisis.

3.2.3 ANÁLISIS MICROSCÓPICO.

3.2.3.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DE REFLEXIÓN. (SECCIÓN PULIDA).

El clinker con 0 y 2.0% de NiO, tanto de HC1 como HC2, se analizaron al microscopio, para lo cual las muestras se prepararon de la manera indicada en el Anexo A-2.

Una vez que las muestras están perfectamente pulidas, fueron atacadas químicamente en dos ocasiones: la primera con nitrato de amonio y la segunda con solución de ácido salicílico, ver Anexo A-3. El ataque químico se realiza para definir las fases constituyentes del clinker y facilitar así su identificación. Una vez atacadas las muestras se procedió a su análisis.

3.2.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO. (SEM)

Las mismas muestras utilizadas en el análisis por microscopía óptica fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido; para esto fue necesario recubrir, por el método de evaporación, la superficie de las muestras con un material conductor, en este caso grafito.

3.3 EQUIPO UTILIZADO.

- ◆ Difractómetro de rayos x en polvo con radiación $\text{CuK}_{\alpha 1}$. Marca SIEMENS. Modelo D5000.

- ◆ Espectrómetro de Absorción Atómica. Marca VARIAN. Modelo SpectraA.

- ◆ Microscopio Óptico Leitz Orthoplan.

- ◆ Microscopio Electrónico de Barrido. Marca LEICA. Modelo S440.

ESTUDIO CON REACTIVOS ANALÍTICOS

RESULTADOS DEL ESTUDIO REALIZADO CON REACTIVOS.

4.1 SISTEMA CaO-NiO-Al₂O₃ (SISTEMA CNA).

Se prepararon diversas composiciones en las diferentes zonas del sistema, para determinar la posible interacción del óxido de níquel con los óxidos de calcio y aluminio. Se observó que no hay formación de compuestos ternarios, sólo líneas de unión y subtriángulos de compatibilidad entre los compuestos binarios del sistema CaO-Al₂O₃ y con NiO y NiAl₂O₄. En la Tabla 10 se presentan algunos de los resultados finales obtenidos al alcanzar el equilibrio.

Durante el seguimiento de las reacciones por difracción de rayos-x en polvo, se observó una pequeña desviación de los picos correspondientes al NiO con respecto al estándar reportado, esto para las composiciones con un contenido de alumina menor al 50%. Se pensó en la posibilidad de que la solución sólida parcial formada por CaO-NiO se extendiera al interior del triángulo, así que se analizaron detenidamente cada uno de los difractogramas en esta zona e incluso se estudiaron mezclas de composiciones representativas con cloruro de potasio como estándar interno para observar la desviación de las reflexiones. De esta forma se encontró que efectivamente la solución sólida parcial formada por CaO-NiO se extiende al interior del triángulo para dar origen a tres regiones que involucran soluciones sólidas: una región de NiOss, otra formada por la mezcla NiOss-CaOss y C₃A y una tercera compuesta por CaOss. Las

regiones encontradas en este diagrama se muestran en la Tabla 11. Los difractogramas correspondientes a dichas regiones se muestran en el Anexo B-1.

Tabla 10. Resultados obtenidos en el equilibrio en el diagrama CaO-NiO-Al₂O₃.

% MOLAR			T, °C	t, h.	FASES PRESENTES
CaO	NiO	Al ₂ O ₃			
20	20	60	1450	8	NA, CA ₂
20	30	50	1450	8	NA, CA
30	20	50	1450	8	NA, CA
40	10	50	1450	8	CA, NA
30	30	40	1400	8	Nss, CA, NA
40	20	40	1400	10	CA, Nss
50	10	40	1400	8	CA, C ₁₂ A ₇ , Nss
40	30	30	1400	10	Nss, C ₁₂ A ₇ , CA
50	20	30	1400	10	Nss, C ₁₂ A ₇ , CA
60	10	30	1400	8	C ₁₂ A ₇ , C ₃ A, Nss
10	70	20	1400	8	Nss, CA
30	50	20	1400	8	Nss, C ₁₂ A ₇ , CA
50	30	20	1400	8	C ₃ A, Nss, C ₁₂ A ₇
60	20	20	1400	8	C ₃ A, Nss
70	10	20	1400	8	C ₃ A, Nss, C
10	80	10	1400	8	Nss, CA
30	60	10	1400	8	Nss, C ₃ A
40	50	10	1400	8	Nss, C ₃ A, C _{ss}
80	10	10	1400	8	C ₃ A, C _{ss} , Nss
50	17	33	1400	10	C ₁₂ A ₇ , Nss, CA
55	27	18	1400	10	C ₃ A, Nss

El diagrama completo se puede observar en la Figura 4.1. Las regiones fueron delimitadas en base a los difractogramas obtenidos, ayudándonos también por una clara diferencia de color, de los materiales calciados, en las diferentes áreas del diagrama. La coloración varió de la siguiente manera: color azul, diferentes tonalidades, en el área con contenido de alúmina mayor a 50%; verde, de claro a intenso dependiendo del

contenido de níquel, para el resto del diagrama excepto en la zona rica en calcio en la que se presenta una coloración rosa.

Para delimitar las regiones de solución sólida, partimos del diagrama binario CaO-NiO reportado en bibliografía²⁹, Anexo B-1, situándonos a la temperatura de 1400°C y determinando la composición a la cual aparecen la solución sólida de óxido de calcio, CaOss (Css), y la solución sólida de óxido de níquel, NiOss (Nss), las cuales se estimaron en 96.5% de CaO y 94% de NiO respectivamente.

Tabla 11. Regiones encontradas en el diagrama CaO-NiO-Al₂O₃.

REGIÓN	FASES PRESENTES
I	C ₃ S - Nss - C ₃ A
II	C ₃ A - Nss - C ₁₂ A ₇
III	C ₁₂ A ₇ - Nss - CA
IV	CA - Nss - NA
V	CA - NA - CA ₂
VI	CA ₂ - NA - CA ₆
VII	CA ₆ - NA - A
A	Nss
B	C ₃ S

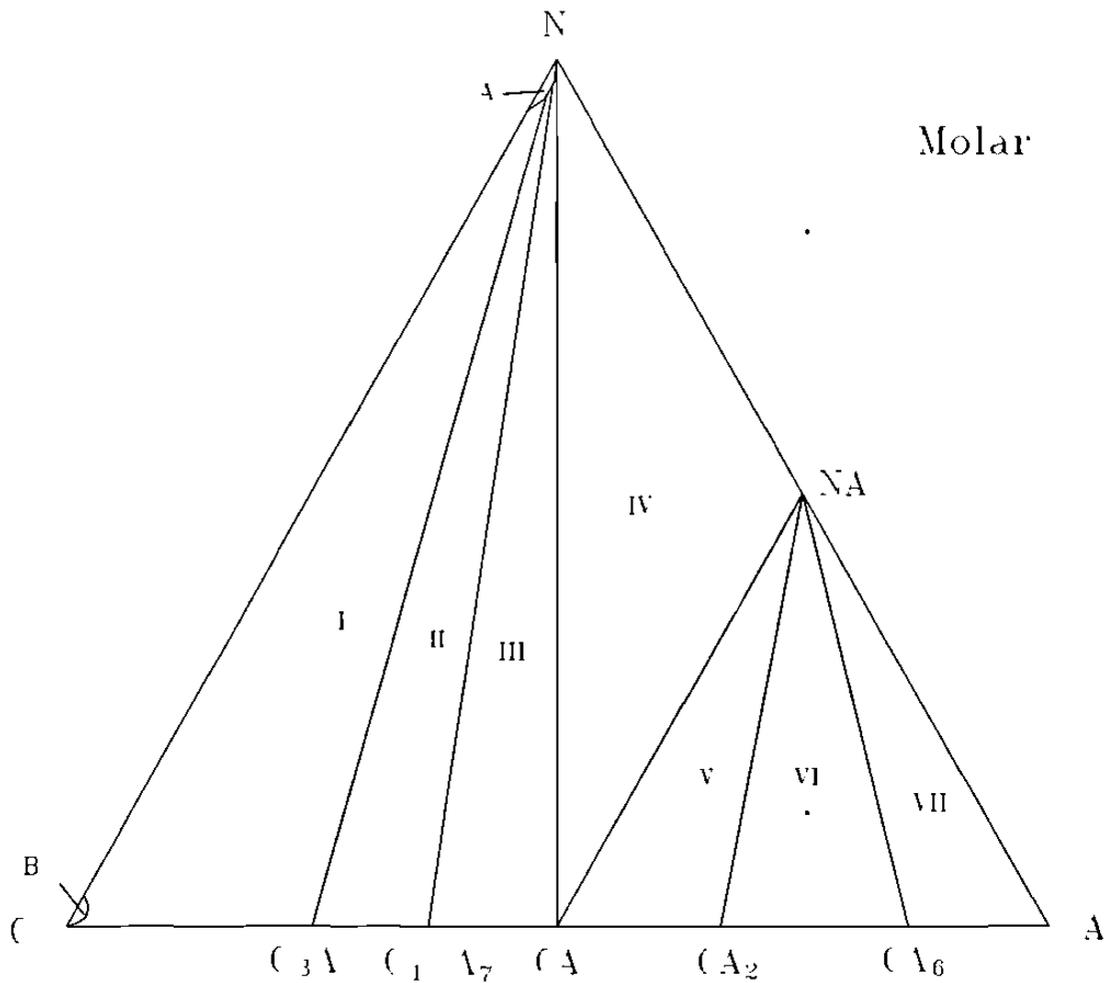


Figura 10.1. Sistema CaO-NiO-Al₂O₃.

Con respecto a la región de solución sólida de óxido de calcio, se definió como se dijo anteriormente a partir de los difractogramas de las muestras en esa zona, pero además se hicieron algunas mezclas mecánicas con los óxidos de calcio, níquel y aluminio para esas mismas composiciones para determinar si es posible o no detectar la presencia de óxido de níquel en tan pequeña proporción. Esto aunado con la revisión de los difratogramas llevados a cabo a una velocidad relativamente lenta, $0.06^\circ/\text{s}$, nos permitió delimitar específicamente esta área.

Abundando un poco en lo que se refiere a las regiones de solución sólida encontradas, podemos decir que al observar el desplazamiento de las reflexiones correspondientes tanto al óxido de calcio como al de níquel, se decidió indexar dichas muestras para determinar la variación en sus parámetros de celda obteniéndose los resultados que se muestran enseguida:

	a reportado	V reportado	a observado	V observado
CaO	4.8108	111.33	4.7963	110.34
NiO	4.1769	72.87	4.1996	74.07

Como se puede ver el óxido de calcio, de estructura cúbica, disminuye en un 0.3% sus parámetros de celda, lo cual nos permite proponer que se lleva a cabo una solución sólida por sustitución de átomos de níquel, $r_i=0.72$, por átomos de calcio, $r_i=0.99$ provocando esta diferencia en radios iónicos una contracción uniforme, en las tres direcciones, de la estructura cristalina del óxido de calcio.

Con respecto al óxido de níquel, la solución sólida formada también proponemos que es del tipo de sustitución. Esto lo observamos en el incremento uniforme de 0.5% en los parámetros de celda del NiO, producido por la sustitución de átomos de níquel por los de calcio que son un 37% más grandes.

En resumen, durante el desarrollo del diagrama CaO-NiO-Al₂O₃, se encontró que dicho sistema se divide en siete subtriángulos delimitados por seis líneas de compatibilidad. Tres de estos subtriángulos se ven afectados por la presencia de soluciones sólidas, como se puede apreciar en la Figura 4.1. De ellos, el formado por CaO-NiO-Ca₃Al₂O₆, consta de dos regiones de solución sólida A y B que corresponden a NiOss y CaOss respectivamente.

4.2 SISTEMA CaO-NiO-Fe₂O₃. (SISTEMA CNF).

Siguiendo el mismo procedimiento que para el sistema con Al₂O₃, se prepararon composiciones distribuidas en todo el diagrama como se puede observar en la Tabla 12.

Tabla 12. Resultados obtenidos en el diagrama CaO-NiO-Fe₂O₃.

% MOLAR			T, °C	t, h.	FASES PRESENTES
CaO	NiO	Fe ₂ O ₃			
40	40	20	1250	8	C ₂ F, N
40	20	40	1250	8	C ₂ F, NF
30	20	50	1230	8	CF, NF
10	50	40	1180	8	N, NF, C ₂ F
30	10	60	1180	8	NF, CF, CF ₂
60	30	10	1200	8	C, C ₂ F, N
20	50	30	1270	8	C ₂ F, N, NF
50	10	40	1230	8	CF, C ₂ F, NF

Los resultados obtenidos muestran que este sistema sigue el mismo comportamiento que el sistema CNA, es decir, no hay formación de compuestos ternarios, sólo se confirman las líneas de compatibilidad entre los compuestos binarios de CaO-Fe₂O₃ con NiO y NiFe₂O₄, como se puede ver en la Tabla 13.

Al parecer este sistema también se ve afectado por la solución sólida parcial de CaO-NiO; es decir, en base a los difractogramas obtenidos se propone una región de solución sólida de óxido de níquel, cuyos límites son definidos, al igual que el sistema con óxido de aluminio, en base al diagrama binario CaO-NiO reportado. Se propone una región de solución sólida, la cual se encuentra en las zonas ricas en óxido de calcio y que corresponde a la solución sólida de óxido de calcio (C_{ss}).

Con respecto a la zona con contenido de óxido férrico mayor a 50%, es decir, el subtriángulo comprendido por CF-NF-F, podemos decir que se detectó una ligera desviación de los picos del NF con respecto al patrón reportado, lo que nos indica la posible presencia de una solución sólida en el área rica en NF.

El diagrama propuesto en base a los estudios preliminares se muestra en la Figura 4.2.

De acuerdo a los resultados obtenidos en este sistema, podemos decir que el diagrama CaO-NiO-Fe₂O₃ está compuesto por cinco subtriángulos y tres regiones de solución sólida. El subtriángulo I, compuesto por CaO-NiO-Ca₂Fe₂O₅ presenta dos regiones de solución sólida, A y B, correspondientes a NiOss y CaOss respectivamente; mientras que los subtriángulos IV y V, área comprendida entre CaFe₂O₄, NiFe₂O₄ y Fe₂O₃, se ve afectada por una región de solución sólida, llamada C, ubicada en el área rica en NiFe₂O₄.

Tabla 13. Regiones encontradas en el diagrama CaO-NiO-Fe₂O₃.

REGIÓN	FASES PRESENTES
I	Css- Nss- C ₂ F
II	C ₂ F - N - NF
III	C ₂ F - NF - CF
IV	CF - NF - CF ₂
V	CF ₂ - NF - F
A	Nss
B	Css
C	NFss

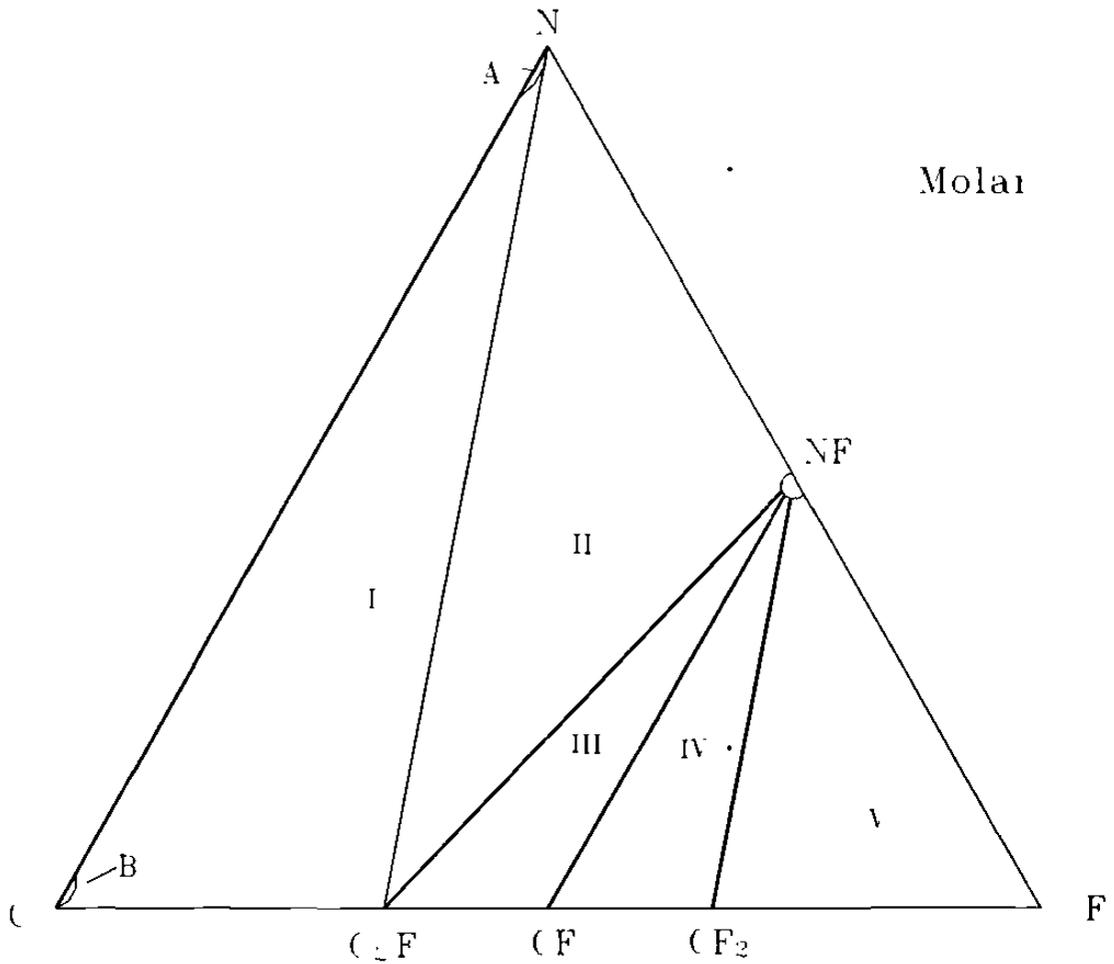


Figura 4.2. Sistema CaO-NiO-Fe₂O₃.

4.3 SISTEMA CaO-NiO-Al₂O₃-Fe₂O₃. (SISTEMA CNAF).

Estudios previos han mostrado que elementos como zinc y cobre se distribuyen en la fase líquida del clinker, que como sabemos está formada principalmente por óxidos de calcio, aluminio y hierro; así que se piensa que posiblemente el níquel siga este mismo comportamiento debido a que presenta características físicas muy similares a las de éstos.

Sin embargo, dado que durante el estudio de los sistemas ternarios no se encontró la formación de compuestos a partir de los óxidos evaluados, se decidió confirmar que la presencia simultánea de los cuatro óxidos tampoco da lugar a la formación de un compuesto nuevo.

Por este motivo, y para conjuntar los sistemas CaO-NiO-Al₂O₃ y CaO-NiO-Fe₂O₃, se prepararon dos composiciones en este sistema, las cuales se muestran en la Tabla 14. Los compuestos C₃A y C₄AF fueron sintetizados de manera individual, partiendo de carbonato de calcio, y óxidos de hierro y aluminio.

Tabla 14. Resultados obtenidos en el diagrama CaO-NiO-Al₂O₃-Fe₂O₃.

% MOLAR			T, °C	t, h.	FASES PRESENTES
C ₃ A	NiO	C ₄ AF			
40	20	40	1240	8	C ₃ A, N, C ₄ AF
35	15	50	1240	8	C ₃ A, N, C ₄ AF

Como se puede observar en la tabla anterior, no se encontró evidencia de reacción entre el óxido de níquel y los otros compuestos. De esto, se puede deducir que el níquel no reaccionará ni se integrará a las fases principales de la fase líquida del clinker. Sin embargo, su destino final

podría encontrarse al analizar su reactividad con elementos menores que también están presentes en la fase líquida como los álcalis, Na y K, azufre, S, Mn_2O_3 , TiO_2 , MgO, entre otros.

ESTUDIO CON MATERIALES INDUSTRIALES

RESULTADOS DEL ESTUDIO CON MATERIALES INDUSTRIALES.

De los diagramas de fases desarrollados en la primera parte de este trabajo hemos encontrado que el níquel, en este caso como óxido de níquel, NiO, no se combina químicamente con las fases principales de la fase líquida del clinker, C_3A y C_4AF , como se esperaba.

Sin embargo, la necesidad de saber la distribución de este elemento una vez adicionado al clinker se mantiene; ya que es distinto trabajar con reactivos puros como se hizo en la construcción de los diagramas de fases a trabajar con materias primas industriales que contienen, por su naturaleza, una mezcla de varios elementos.

Por esta razón y como segunda parte de este estudio, se realizaron análisis químicos y microscópicos a una serie de clinker con diferente contenido de níquel, adicionado como óxido de níquel, para:

- Determinar si afecta la transformación de la harina cruda a clinker.
- Confirmar que no forma compuestos con el calcio, aluminio y hierro presentes en la fase líquida.
- Determinar su destino final en el clinker.

Se utilizaron dos harinas crudas para este estudio: HC1 prácticamente sin hierro y HC2 con un 2% de Fe_2O_3 , su análisis químico se muestra en la Tabla 15.

Tabla 15. Análisis químico de las harinas crudas utilizadas.

	HC1	HC2
SiO_2	23.53	21.29
Al_2O_3	4.53	5.24
Fe_2O_3	0.24	2.23
CaO	68.68	66.48
MgO	1.38	2.32
SO_3	1.07	0.95
Na_2O	0.01	0.22
K_2O	0.18	1.10
PI	36.44	35.54
FSC	96.00	99.00
MS	4.93	2.85
MA	19.11	2.35

Una vez producido el clinker, se pudo observar que la coloración variaba con el porcentaje de NiO adicionado. Es decir, la coloración del clinker sin óxido de níquel es para HC1 blanca y para HC2 gris oscuro, pero conforme aumenta la cantidad de NiO, el clinker toma una coloración verde en el caso de HC1 y un color negro para HC2.

5.1 EXTRACCIÓN SELECTIVA DE SILICATOS.

Los clinker se sometieron a una extracción selectiva de silicatos para cuantificar y caracterizar la fase líquida de cada uno, los resultados se muestran en la Tabla 16, en la cual podemos ver que conforme se incrementa el contenido de NiO adicionado, aumenta el porcentaje de fase líquida, lo que nos hace suponer que el NiO se distribuye principalmente en esta parte del clinker.

En cuanto a la variación en el color, se observó que ésta se mantiene, pues conforme aumenta el contenido de NiO, se intensifica el color verde de la fase líquida para ambos, HC1 y HC2. El producto de esta extracción fue analizado por difracción de rayos x en polvos, Figuras 5.1-2, observándose lo siguiente:

- La fase líquida de HC1, bajo contenido de Fe_2O_3 , está formada principalmente por C_3A y en los difractogramas se puede ver claramente que, al parecer, además del aluminato también se encuentra el NiO, observándose que la intensidad de los picos aparentemente correspondientes al NiO se incrementa conforme aumenta el contenido de óxido de níquel en las muestras. Lo mismo se observa para HC2, solo que por su contenido de hierro además del C_3A se forma el C_4AF .

Lo anterior confirma que, efectivamente, el óxido de níquel está presente en la fase líquida del clinker.

- En los difractogramas de ambas muestras se observa claramente una ligera desviación de los picos del óxido de níquel con respecto al patrón reportado; con lo cual se presentan dos posibilidades:
 1. La formación de una solución sólida de níquel con el calcio, aluminio y/o hierro presentes en la fase líquida, siguiendo el mismo comportamiento que en los diagramas ternarios, o
 2. La formación de un compuesto adicional a partir de la reacción con otros elementos presentes y cuyo patrón de difracción es muy similar al del óxido de níquel.

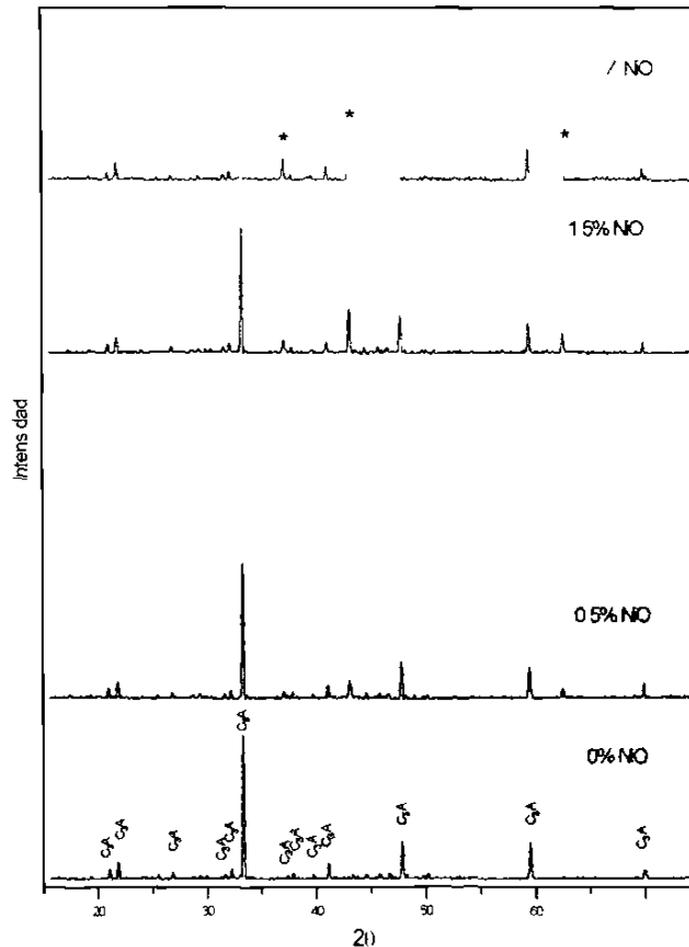


Figura 5.1 Patrón de difracción de rayos x en polvo para la fase líquida del clinker producido con HC1.

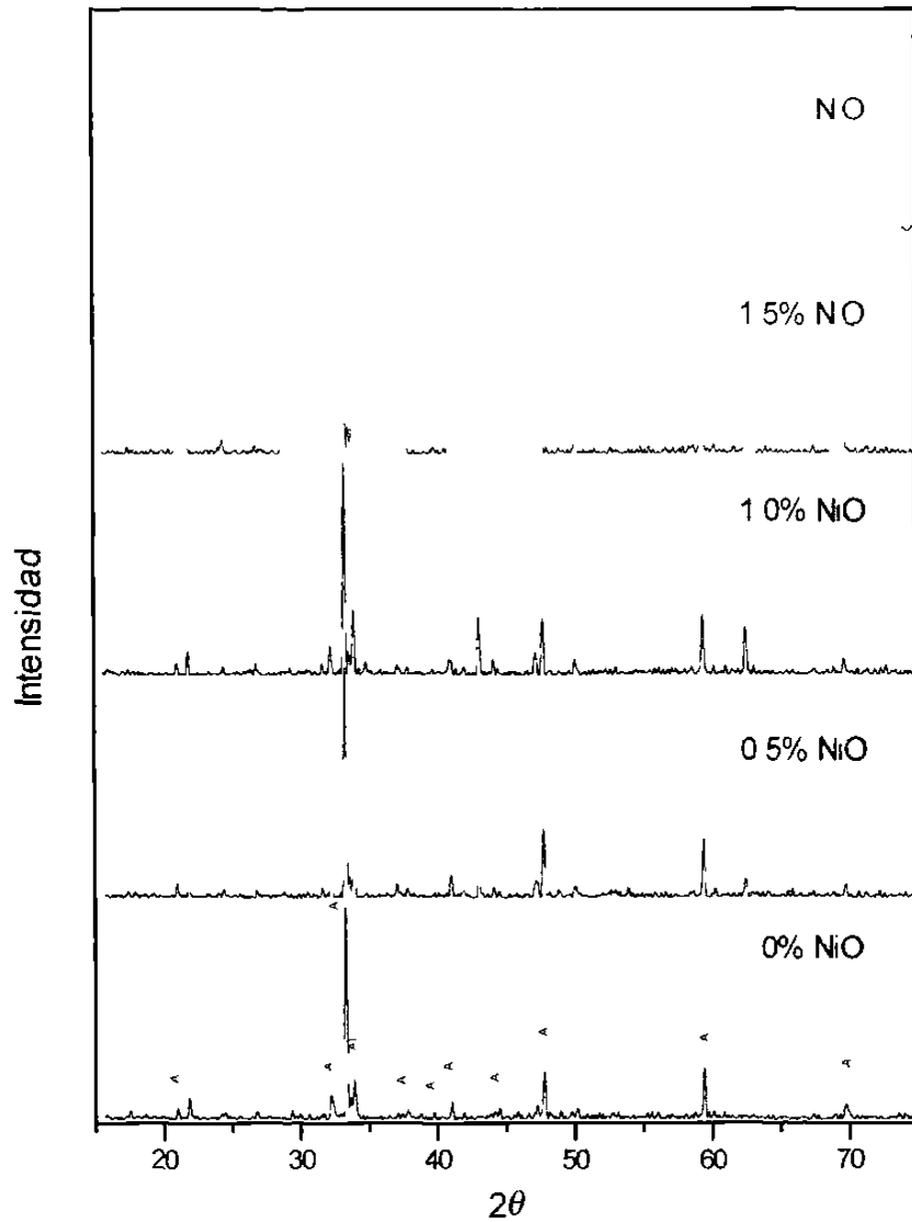


Figura 5.2 Patrón de difracción de rayos x en polvo para la fase líquida del clinker producido con HC2.

5.2 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

Se determinó el contenido de níquel, como NiO, tanto en el clinker original como en la fase líquida extraída, utilizando la técnica de espectroscopía de absorción atómica, los resultados promedio se muestran en la Tabla 16., en la cual se puede ver que el óxido de níquel adicionado se distribuye principalmente en la fase líquida del clinker, esto complementa los resultados obtenidos al realizar la extracción de silicatos.

Tabla 16. Contenido de NiO en el clinker y en la fase líquida.

	% NiO adicionado	% Fase líquida ¹	% NiO en clinker ²	% NiO en fase líquida ²	% NiO retenido en FL. ³
HC1	0	11.26	0	0	—
	0.5	11.70	0.49	0.41	83.4
	1.0	12.49	0.94	0.80	95.1
	1.5	12.98	1.30	1.16	89.2
	2.0	13.92	1.97	1.76	89.3
HC2	0	17.70	0	0	—
	0.5	18.20	0.46	0.44	95.6
	1.0	18.60	0.93	0.89	95.7
	1.5	19.10	1.47	1.36	93.0
	2.0	19.60	1.93	1.81	93.8

1 Calculado a partir de la extracción selectiva de silicatos.

2 Obtenido por Espectrometría de Absorción Atómica.

3 FL = Fase líquida

Como se puede observar, el contenido de fase líquida se incrementa de manera proporcional a la cantidad de NiO adicionado. De acuerdo al contenido de níquel encontrado en el clinker confirmamos su carácter refractario, ya que se retiene alrededor del 95%.

5.3 MICROSCOPIA ÓPTICA.

Se realizó un análisis por microscopía óptica, con la técnica de sección pulida, con el fin de observar posibles cambios en la morfología o color de las fases del clinker y sobretodo tratar de identificar alguna modificación en la fase líquida, para esto se analizaron las muestras con 0 y 2% de NiO tanto de HC1 como de HC2.

Las muestras se atacaron químicamente, primero con solución de nitrato de amonio y después con solución de ácido salicílico para facilitar la identificación de las fases constituyentes del clinker, observándose lo siguiente:

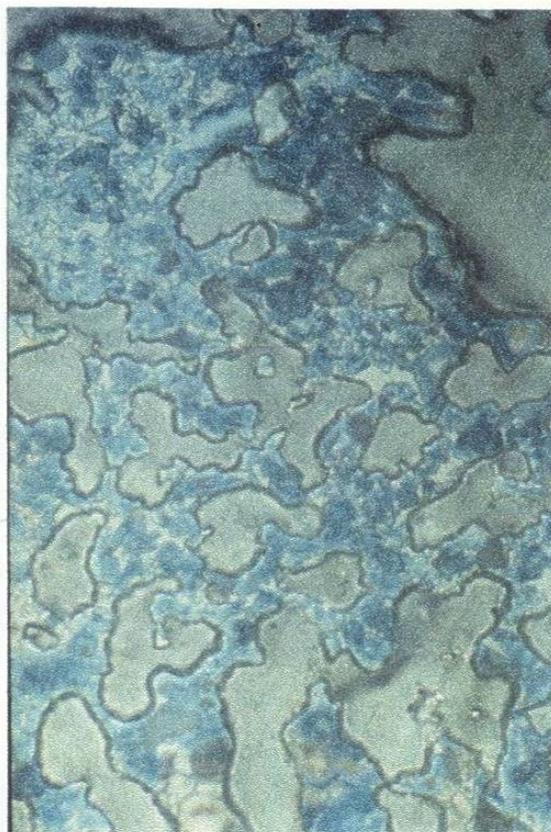
- Comparando las muestras con 0 y 2%, se puede ver que:
 - a) no hay cambios en la forma de los cristales de alita y belita; y
 - b) se observan cambios notables en la distribución de la fase líquida, ya que no está de manera homogénea; es decir, hay zonas en las que la cantidad de fase líquida es mayor con respecto a otras y aparentemente no hay cambio de coloración en ella.
- En las muestras con 2% de NiO se observan pequeños cristales angulares de color blanco que se encuentran en relieve, lo que nos sugiere que son más difíciles de pulir que los aluminatos y silicatos del clinker. Algunos de estos cristales están dispersos en la fase líquida y algunos junto a los cristales de alita, pero gran parte de ellos están agrupados en pequeños nidos o claustros localizados principalmente cerca de los bordes. Figuras 5.3-4.

Hasta el momento no se tiene una explicación acerca la distribución de estos cristales. En cambio, se observa que tienen una gran similitud con

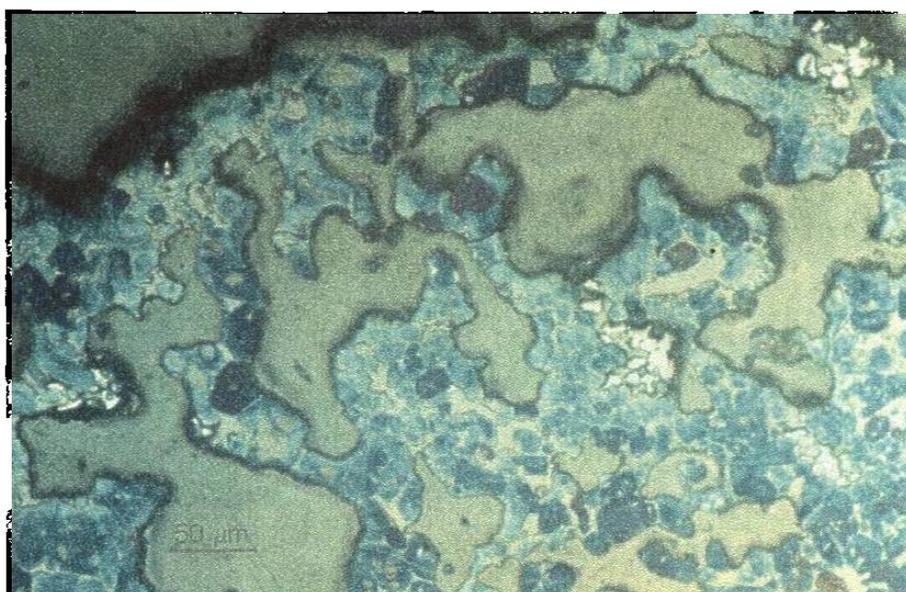
los de periclusa, MgO, que bajo ciertas características de tratamiento térmico o composición pudieran presentarse en el clinker; sin embargo, estos cristales no aparecen en las muestras sin NiO, y esto es de gran importancia considerando que todas las muestras se sometieron al mismo tratamiento térmico. Lo anterior sugiere que posiblemente la presencia del óxido de níquel puede modificar el comportamiento del MgO y hacerlo cristalizar en lugar de permanecer disuelto en la fase líquida. Sin embargo, los cristales están en un porcentaje relativamente alto para pensar que sólo se trata de periclusa considerando que el contenido de MgO en las harinas crudas es 1.4 y 2.3%, en HC1 Y HC2, respectivamente.

Suponiendo que el enfriamiento no fue lo suficientemente rápido para evitar la cristalización de lo que pudiera ser periclusa se procedió a formar clinker con 0 y 2% de NiO (utilizando las mezclas originales), pero en lugar de curva de enfriamiento se hizo un enfriamiento rápido en agua. Las muestras se prepararon de la misma manera para analizarlas al microscopio, donde se observó que la presencia de estos cristales se mantiene; es decir, se descarta la suposición de que el enfriamiento fue deficiente y se comprueba que efectivamente el óxido de níquel favorece de alguna manera la cristalización de esta fase que por su apariencia pudiera contener magnesio.

Es también interesante comentar que la distribución de estos cristales no es igual para HC1 y HC2, ya que se pudo observar que en HC1 la tendencia a agruparse es menor, si bien se presentan nidos de estos cristales, un buen porcentaje está distribuido en la fase líquida y unidos a cristales de alita, esto también se observa en HC2 pero en menor proporción, pues aquí lo que predomina es la formación de nidos.

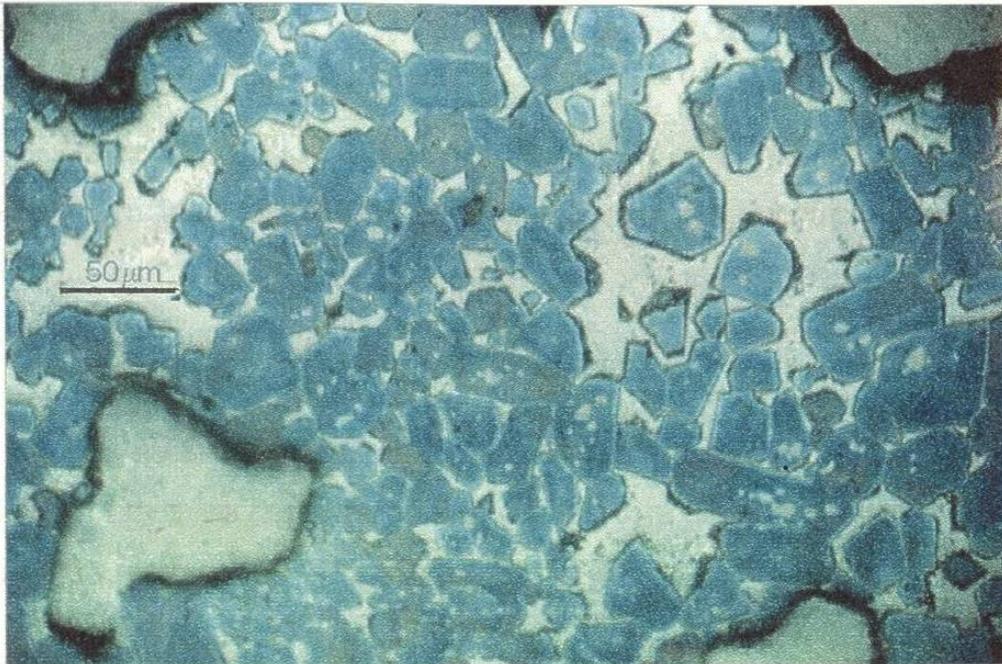


(a)

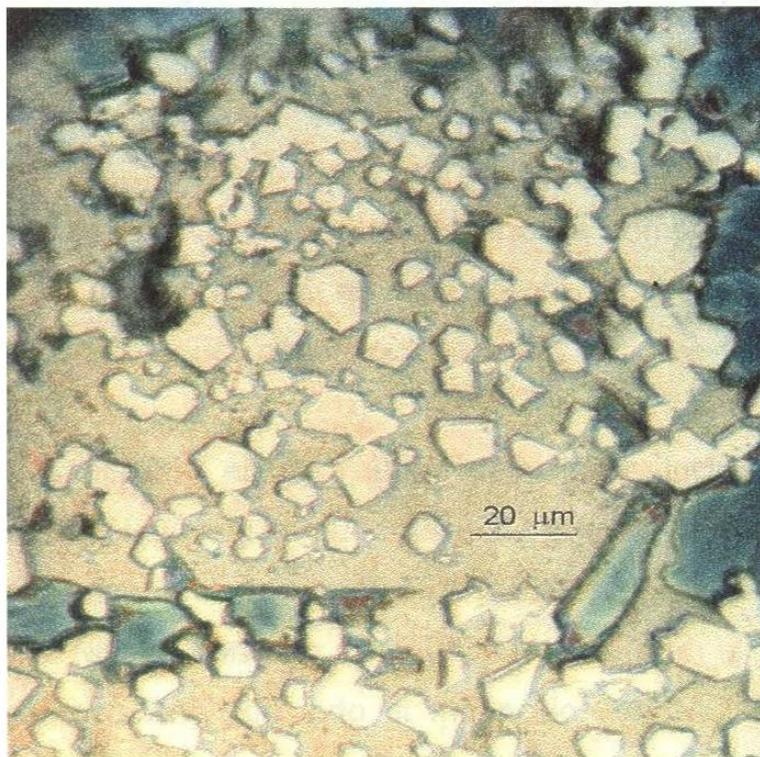


(b)

Figura 5.3 Microscopía óptica del clinker producido con HC1. (a) 0% y (b) 2% de NiO.



(a)



(b)

Figura 5.4 Microscopía óptica del clinker producido con HC2. (a) 0% y (b) 2% de NiO.

5.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el microscopio óptico, se decidió analizar las muestras por microscopía electrónica de barrido (SEM), en particular para identificar químicamente los cristales encontrados.

Las mismas muestras analizadas por sección pulida y atacadas químicamente se recubrieron con grafito para hacer el material conductor y de esta manera poder analizarlas.

Una vez ubicados los cristales se procedió a realizar un análisis puntual para determinar cualitativamente su composición, encontrándose que se trata de cristales compuestos de óxidos de magnesio y níquel, Figuras 5.5-6.

Desgraciadamente no se pudo obtener la composición exacta de estos cristales debido a que el microscopio electrónico utilizado no contaba con los accesorios necesarios para ello.

También se analizaron algunas áreas del clinker, incluyendo algunas secciones de fase líquida y se pudo observar que el NiO está distribuido de una manera muy uniforme en el C_3A y C_4AF , Figura 5.7. Lo que nos sugiere que el NiO se combina con el MgO disuelto en la fase líquida y una vez que reaccionó con todo el magnesio, el NiO remanente se mantiene en el fundido.

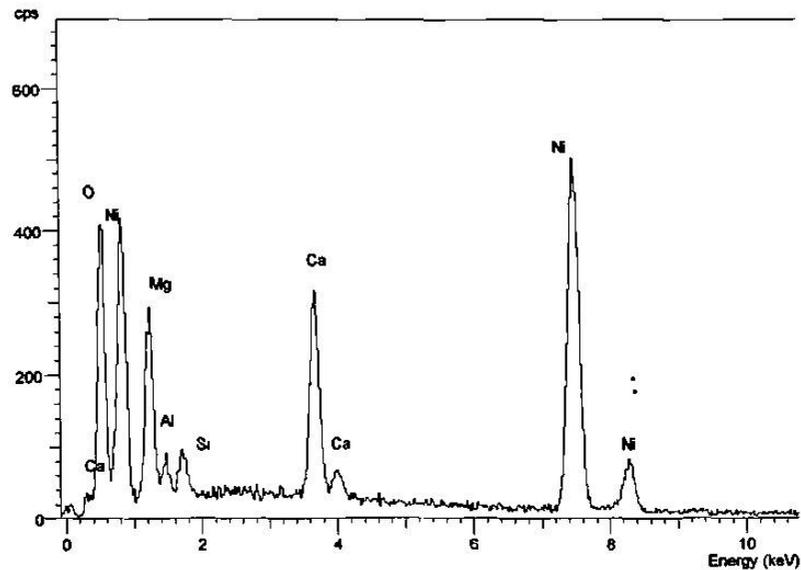
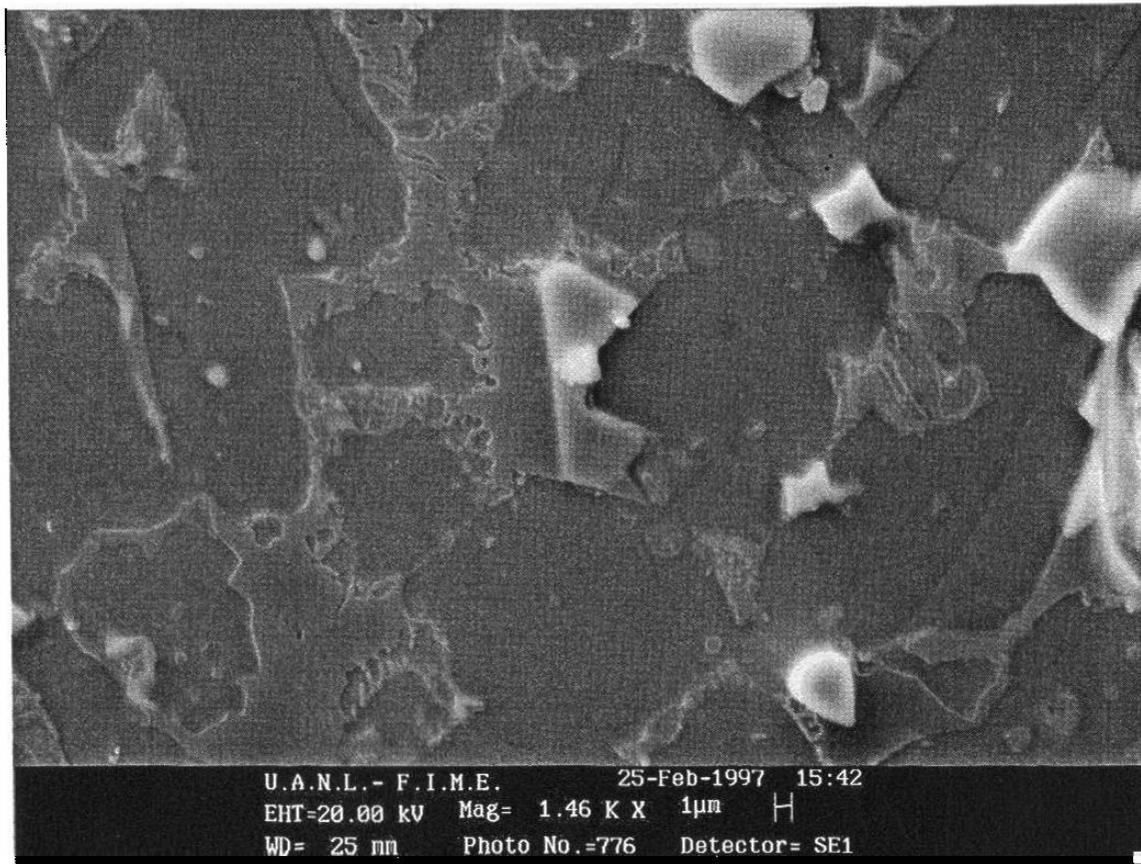


Figura 5.5 Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis de Energía Dispersiva de Rayos x para el clinker con 2% de NiO producido con HC1.

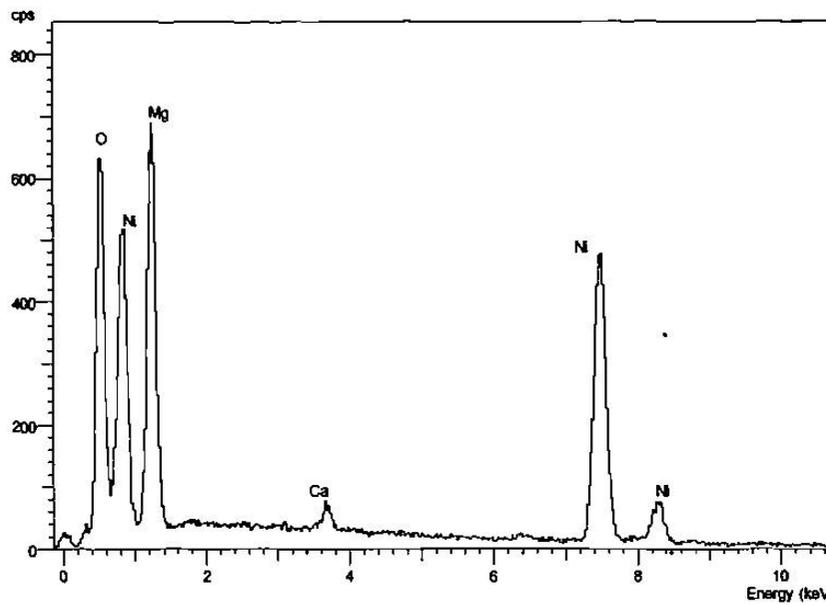
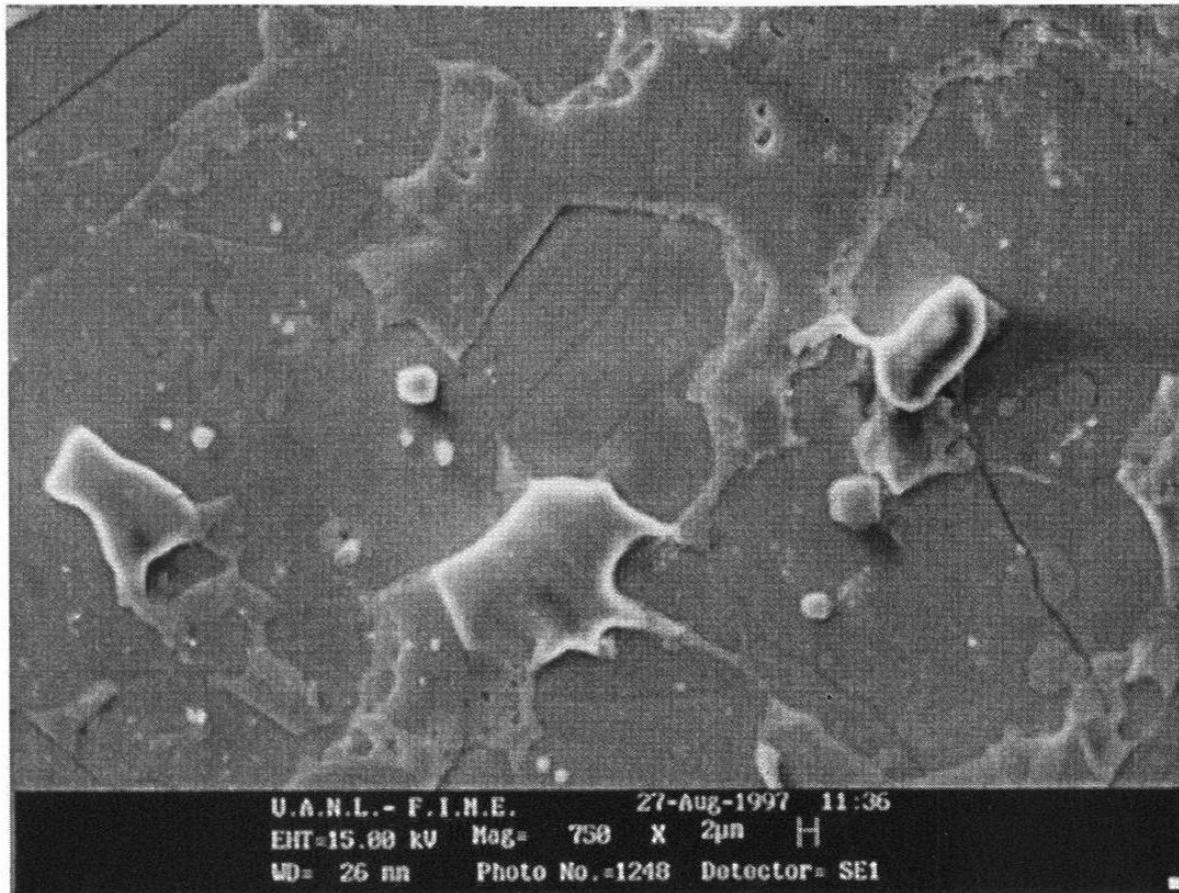


Figura 5.6 Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis de Emisión de Rayos x Dispersivos para el clinker con 2% de NiO obtenido a partir de HC2.

En la Figura 5.8 se muestra una sección de clinker con 2% de NiO, producido con HC1, el cual fue sometido a un mapeo de elementos para determinar la distribución de los mismos. Como se puede apreciar la figura consta de cuatro imágenes de la misma área, sólo se diferencian en el elemento a analizar, el color amarillo señala las zonas donde se concentra dicho elemento.

La imagen superior izquierda muestra el mapeo hecho para el magnesio en la cual se observa claramente como este elemento está concentrado en una área específica.

En la imagen superior derecha se observan las áreas ricas en calcio coloreadas de amarillo, también se aprecian algunas zonas oscuras, las cuales no contienen calcio; tres de estas regiones, localizadas en los extremos derecho e izquierdo, corresponden a poros, mientras que el resto de ellas coincide con la imagen anterior donde se analizó magnesio.

La imagen inferior izquierda muestra el mapeo realizado para el aluminio, el cual nos permite identificar la fase líquida del clinker, en color amarillo, así como los silicatos en color café y dos zonas en color negro que coinciden con las áreas coloreadas de amarillo en la primer imagen correspondiente al barrido para magnesio.

Por último, en la imagen inferior derecha se puede observar el mapeo realizado para el níquel, donde se aprecian las zonas, perfectamente definidas, de mayor concentración de este elemento. Comparando las imágenes superior izquierda e inferior derecha se observa, de manera clara, que coinciden perfectamente, lo cual nos indica que el níquel adicionado y el magnesio presente se distribuyen en las mismas áreas.

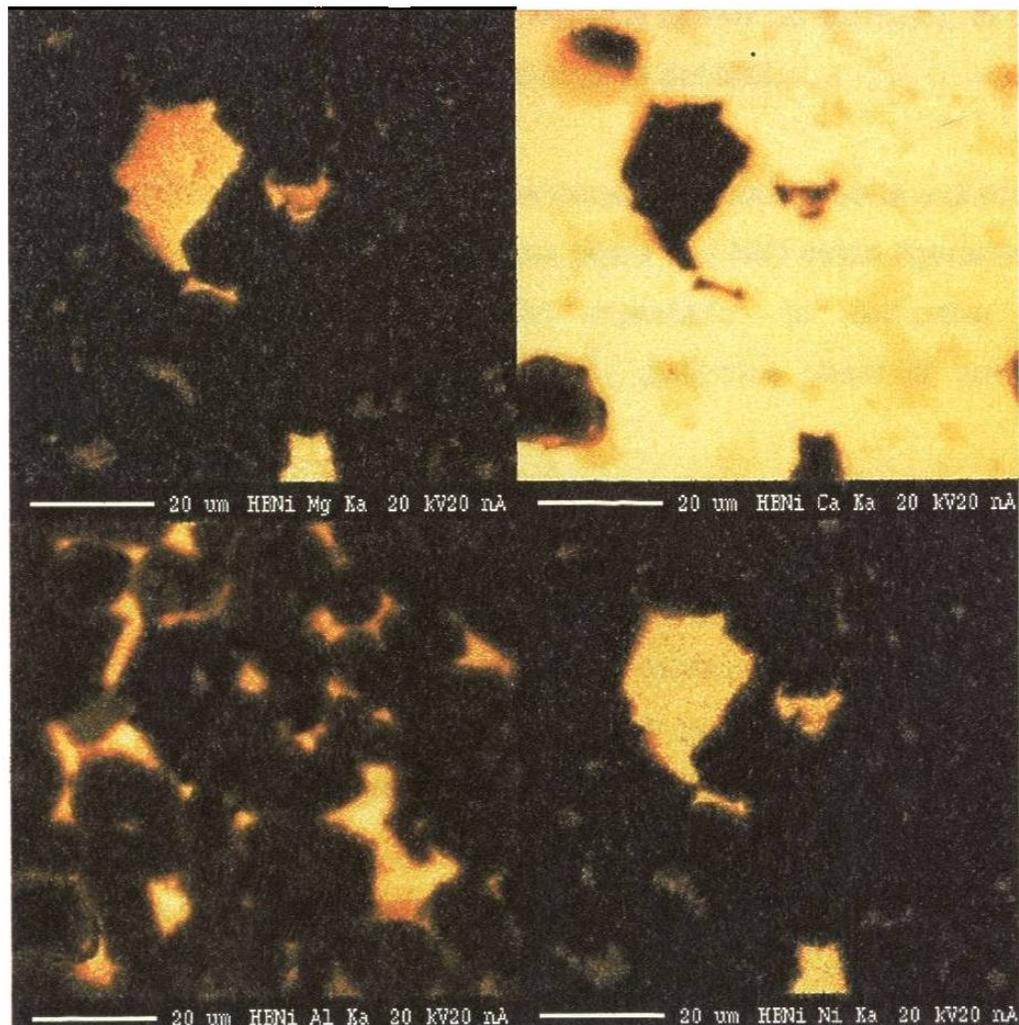


Figura 5.8 Microscopía electrónica de barrido para el clinker con 2% de NiO producido con HC1. Mapeo de elementos: imagen superior izquierda: magnesio, superior derecha: calcio, inferior izquierda: aluminio e inferior derecha: níquel. El elemento de interés en cada imagen está coloreado de amarillo.

Ante la evidencia encontrada en los análisis cualitativos realizados por microscopía electrónica de barrido y empleando el Análisis Energía Dispersiva de rayos X, EDXA, se realizó una búsqueda en los diagramas de fases y en los patrones de difracción de rayos x, encontrándose que posiblemente se trate del compuesto $MgNiO_2$ (24-0712, JCPDS), el cual presenta un patrón de difracción muy similar al del NiO.

Como se mencionó anteriormente, al analizar el producto de la extracción de silicatos por difracción de rayos-x, los picos del NiO están ligeramente desviados con respecto al patrón reportado, al comparar los difractogramas con el patrón de $MgNiO_2$, podemos observar que los picos corresponden perfectamente.

Para corroborar lo anterior, se sintetizó el $MgNiO_2$ a partir de MgO y NiO. El óxido obtenido se sometió a la mezcla ácido salicílico/metanol utilizada en la extracción selectiva de silicatos para verificar su solubilidad y se encontró que es insoluble; es decir, al extraer los silicatos del clinker el $MgNiO_2$ se mantiene en la fase líquida combinado con el C_3A y el C_4AF .

Posteriormente se realizó una extracción de las fases C_3A y el C_4AF de la fase líquida de HC1 y HC2 con 2% de NiO, utilizando una solución de sacarosa, agua e hidróxido de potasio, Anexo A-1, el residuo obtenido se analizó por difracción de rayos-x; y al comparar su difractograma con el patrón reportado de $MgNiO_2$ coincidió perfectamente, Figura 5.9.

5.4 EFECTO SOBRE LA QUEMABILIDAD.

El contenido de CaO libre, CaO que no se combinó, en el clinker es el parámetro relacionado con la quemabilidad de un harina cruda. Para determinarlo, cada una de las mezclas (harina cruda + NiO) se sometió al mismo tratamiento térmico para la producción de clinker descrito anteriormente, sólo que además de la temperatura de 1450°C, también se trabajó a 1300, 1350, 1400°C. Una vez obtenidos los clinker, se pulverizaron y se analizaron para determinar su contenido de CaO libre mediante la norma ASTM C114. Anexo A-4.

Los resultados obtenidos de esta determinación los podemos observar en las figuras 5 9-10.

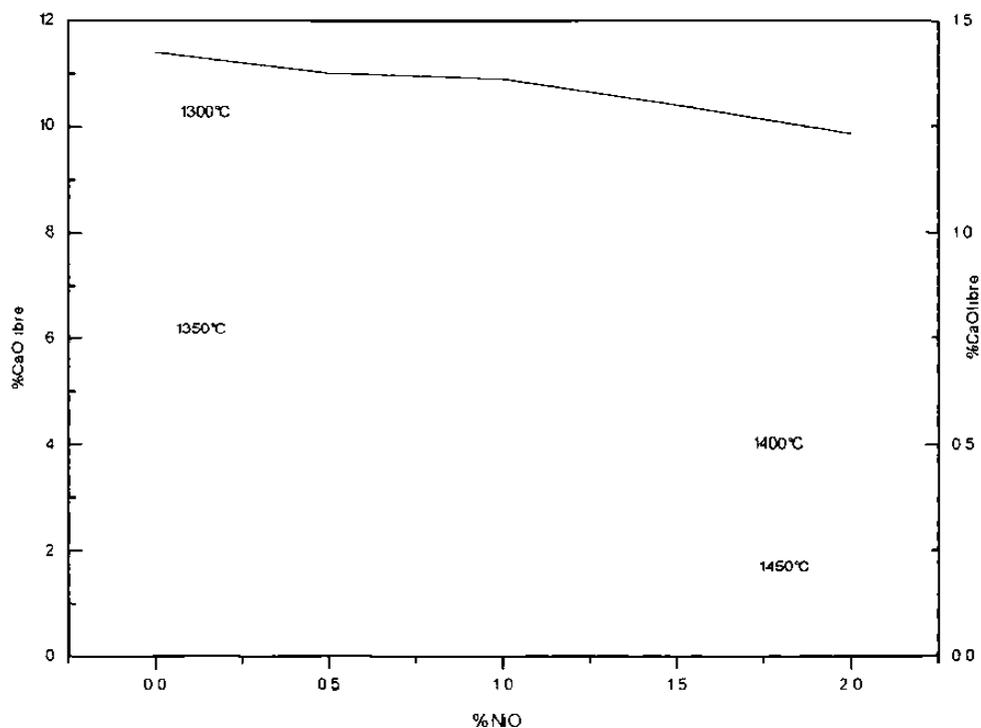


Figura 5.9 Efecto de la adición de NiO sobre el contenido de cal libre para el clinker producido con HC1.

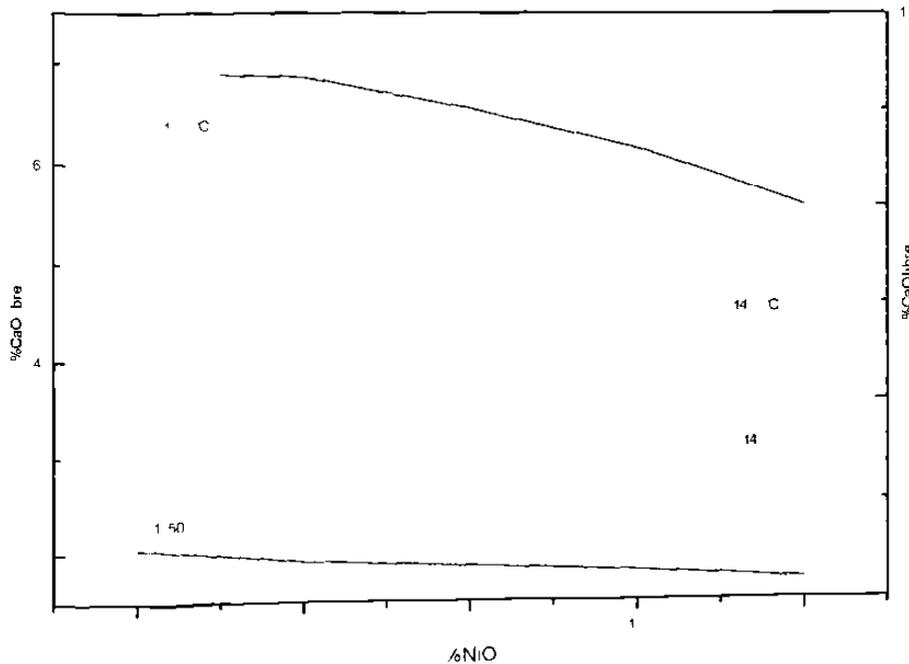


Figura 5.10 Efecto de la adición de NiO sobre el contenido de cal libre para el clinker producido con HC2.

En estas gráficas podemos ver como conforme se incrementa el contenido de NiO, disminuye ligeramente la cantidad de CaO libre presente en el clinker. Este comportamiento se puede deber a tres causas:

- Efecto de dilución, es decir, el adicionar una material distinto modifica la distribución de los demás constituyentes, ya que en este caso las adiciones de NiO se efectuaron tomando como base 100 g de harina cruda.
- Efecto fundente, la adición de níquel puede producir que la fase líquida se presente a una temperatura menor, y proporcionar el tiempo suficiente para que las reacciones de formación de los silicatos se lleven a cabo por completo, lo que hace que la cantidad de óxido de calcio sin reaccionar disminuya.
- La formación del compuesto $MgNiO_2$ puede llevar a una disminución de la cal libre, debido a que el calcio ya no tiene la competencia con el magnesio por reaccionar con los demás elementos presentes.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Del trabajo experimental desarrollado en el presente estudio podemos concluir lo siguiente:

- El sistema $\text{CaO-NiO-Al}_2\text{O}_3$ no presenta la formación de compuestos ternarios, sólo se delimitaron 7 subtriángulos de compatibilidad dentro del diagrama, presentándose en una de ellas dos regiones de solución sólida.
- Se propone que sistema $\text{CaO-NiO-Fe}_2\text{O}_3$ se comporta de manera similar al de $\text{CaO-NiO-Al}_2\text{O}_3$. Es decir, no hay formación de compuestos ternarios pero si se delimitan cinco subtriángulos de compatibilidad y tres regiones de solución sólida.
- Con respecto a la incorporación de níquel en el clinker, podemos decir que el óxido de níquel adicionado no afecta la formación de las fases principales del clinker, alita y belita.
- El óxido de níquel adicionado no se combina con los silicatos del clinker de manera significativa, sino que se distribuye principalmente, en la fase líquida del mismo.
- El NiO adicionado se combina con el MgO presente y cristaliza en la fase MgNiO_2 , de esta manera el níquel remanente, una vez consumido todo el óxido de magnesio, queda uniformemente distribuido en el C_3A y C_4AF .
- Conforme se incrementa la cantidad de NiO en el clinker, el contenido de cal libre disminuye ligeramente, y aunado a que el níquel se combina con

el magnesio presente, podemos decir que en este caso el níquel actúa como un fundente durante el proceso.

Es muy importante señalar que el níquel utilizado para la formación de clinker es grado reactivo, es posible que su comportamiento varíe al utilizar materiales alternos o materias primas naturales con cierto contenido de níquel, pues la interacción del níquel en el clinker puede modificarse por la mineralogía utilizada.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. Lea. The Chemistry of Cement and Concrete. 3rd Edition. Edward Arnold Publishers Ltd.
2. Tokuhiko Shirasaka, Shunsuke Hanehara and Hiroshi Uchikawa. Influence of six minor and trace elements in raw materials on the composition and structure of clinker. World Cement. March 1996. p. 102-115.
3. David R. Lide. Handbook of Chemistry and Physics. 71st Edition. p. 14-7.
4. Neumann. Energy alternatives. The substitution of fossil fuels in cements kilns.
5. Internatonal Cement Review. May 1992. p. 61-67.
6. Della M. Roy. Instructional modules in cement science. Pennsylvania State University. 1985. p.47-68.
7. Kirsten Theisen. The influence of raw mix burnability on cement clinker. World Cement. August 1992. p. 17-23.
8. Jousuf A. Mollah, Tomas R. Hess, David L. Cocke. The interfacial chemistry of solidification and stabilization.
9. Macphee and F. P. Glasser. Immobilization science of cements systems. MRS Bulletin. March 1993. p. 66-71.
10. Eric Hansen. Burning of solid waste in cement kilns. World Cement. March 1993. p. 15-18.
11. Jiri Rott. Hazardous Waste disposal / Waste derived fuels utilization in Eastern Europe. World Cement.
12. Fernando Ortiz Monasterio-Cristina Cortinas de Nava. Manejo de desechos Industriales Peligrosos en México. Fundación Universo Veintiuno, A.C. 1a. Edición. México 1987.
13. Normas Oficiales Mexicanas en Materia de protección Ambiental.
14. Norma NOM-CRP-001-ECOL/1993.
15. Brian Dawson. Emerging technologies for utilizing waste in cement production. World Cement. December 1992. p 22-28.
16. Kirk-Othmer. Enciclopedia de Tecnología Química. Vol. 16

17. Portland Cement Association. Select trace metals in cement and kiln dust. International Cement Review. May 1992. p. 69-73.
18. Reporte Interno CEMEX.
19. Sanuki, Ikuo (Kubota, Ltd). Utilization of slag from ferrónickel manufacture in the manufacture of cement boards. Jpn. Kokai Tokkio Koho jp 04, 342, 451 [92, 342, 451] (Cl.C04B28/18) 27 Nov 1992 Appl 91/146,729 21 May 1991.
20. Floyd A. Hummel. Introduction to Phase Equilibria in Ceramic Systems. Marcel Dekker, Inc. USA 1984.
21. Anthony R. West. Solid State Chemistry and its Applications. England. 1996.
22. Laury H. J. Lajunen. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emmision. The Royal Society of Chemistry. England. 1992.
23. Shondeep L. Sarkar. Sanning Electron Microscopy / Energy dispersive x-ray analysis in cement clinker research. World Cement. Research and Develpoment. August 1995. p. 45.
24. Annual Book Of ASTM Standards. Section 4. Vol. 04.01. Cement; Lime; Gypsum. ASTM C114
25. Donald H. Campbell. Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker. Portland Cement Asociation.
26. JCPDS. Journal of Chrystalographic powder difraction standard.
27. Phase Diagrams for Ceramists. National Institute of Standards and Technology. The American Ceramic Society, Inc. February 1990.

ANEXOS

ANEXO A-1

EXTRACCIÓN SELECTIVA DE LAS FASES DEL CLINKER.

A-1.1 EXTRACCIÓN SELECTIVA DE SILICATOS.

Se colocan 10 g de muestra pulverizada en un vaso de precipitados de 600 ml , se agregan 70 g de ácido salicílico y posteriormente 400 ml de metanol. La mezcla se mantiene en agitación por espacio de 30 min.

Una vez transcurrido el tiempo, se filtra a vacío con papel de textura media, se lava el precipitado con metanol hasta que el alcohol aparezca incoloro.

El papel conteniendo las fases ferrita y aluminato se seca a 50°C si se trata de un cemento, si es un clinker se puede secar a una temperatura mayor. Posteriormente se pesa y se obtiene el porcentaje del material retenido.

A-1.2 EXTRACCIÓN SELECTIVA DE LA FASE LÍQUIDA, FERRITA Y ALUMINATO, DEL CLINKER.

Colocar en un vaso de precipitados 100 ml de solución KOH-Sacarosa, preparada mezclando 100 ml de agua con 50 g de KOH y 25 g de sacarosa.

La solución se calienta hasta mantenerla a 80°C y posteriormente se agregan 3 g de clinker finamente pulverizado. La mezcla se mantiene a 80°C por 10 min, agitando frecuentemente con una varilla de vidrio.

Inmediatamente después se filtra a vacío la solución, utilizando papel filtro de textura media, y enjuagar rápidamente con metanol. Se deja secar la muestra y posteriormente se pesa.

Anexo A-2

PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA EL ANÁLISIS MICROSCÓPICO DE CLINKER POR SECCIÓN PULIDA.

El clinker se tritura, se toma una muestra representativa de la fracción que pasa malla 4 y que se retiene en malla 6. Posteriormente este material se lava en ultrasonido con etanol y se seca en una estufa a 80-100°C. Después se coloca el clinker en el molde de polipropileno o baquelita hasta aproximadamente la cuarta parte de su capacidad, se cubre con resina (epóxica o poliéster) hasta tapar el material, se somete a vacío para eliminar el aire atrapado, una vez que desaparecen las burbujas se agrega el resto de la resina hasta llenar el molde y se deja endurecer de acuerdo a las características de la resina.

Una vez que la resina ha endurecido, se saca la probeta del molde y se corta aproximadamente una capa de aproximadamente 2 mm de la parte inferior de la muestra para dejar expuesto el clinker. Posteriormente la pastilla es desbastada con lijas de SiC de los números 320, 600 y 2400 con ayuda de un poco de etanol como lubricante, lavando la muestra con etanol en cada cambio de lija y dando un acabado final (acabado espejo) utilizando una pasta hecha con alúmina de 0.5 μm y propilenglicol sobre un paño de terciopelo. Finalmente se lava perfectamente la muestra y se seca con un pañuelo suave haciendo movimientos circulares. La muestra está lista ahora para el análisis.

Anexo A-3

PREPARACIÓN Y APLICACIÓN DE SOLUCIONES PARA ATAQUE DE SUPERFICIES PULIDAS.

A-3.1 SOLUCIÓN DE NITRATO DE AMONIO.

Se prepara mezclando 1 g de nitrato de amonio, NH_4NO_3 , con 20 ml de agua, 20 ml de alcohol etílico, 10 ml de acetona y por último 150 ml de alcohol isopropílico.

El ataque con esta solución se lleva a cabo de la siguiente manera: se cubre la superficie perfectamente lavada y seca con la solución de NH_4NO_3 y se espera 8 seg. Se elimina la solución y se enjuaga la superficie con etanol (se recomienda utilizar atomizador) y por último se seca utilizando una secadora de aire.

A-3.2 SOLUCIÓN DE ÁCIDO SALICÍLICO.

Se obtiene mezclando 0.2 g de ácido salicílico con 25 ml de alcohol isopropílico y 25 ml de agua.

Esta solución se aplica después de la de nitrato de amonio para obtener una mejor definición de las fases. Se aplica sobre la superficie y se espera por espacio de 5 s, se retira el excedente y se enjuaga con etanol para finalmente secar con aire.

Anexo A-4

ANÁLISIS QUÍMICO DE CEMENTO NORMA ASTM C114

27.3 DETERMINACIÓN DE CaO LIBRE. (MÉTODO ALTERNATIVO).

27.3.1 Reactivos.

27.3.1.1 Solución estándar de acetato de amonio (1ml = 0.005g CaO). Prepare una solución estándar de acetato de amonio disolviendo 16 gramos de acetato de amonio en un litro de etanol. Estandarice esta solución siguiendo el procedimiento descrito en 27.3.2.1, excepto que utilizando lo siguiente. Calcine 0.1 g de carbonato de calcio en un crisol de platino a 900-1000°C hasta peso constante. Enfríe en un desecador y pese con exactitud de 0.0001 g. Procure pesar rápidamente para prevenir absorción de agua y CO₂. Inmediatamente transfiera el CaO, sin moler, a un matraz Erlenmeyer con boca esmerilada (conteniendo solvente glicerina-etanol y Sr(NO₃)₂), y pese el crisol vacío para determinar el peso del CaO Continúe como se describe en 27.3.2.1 y 27.3.2.2. Calcule el CaO equivalente del acetato de amonio e gramos por mililitro dividiendo el peso de CaO utilizado por el volumen de solución requerido.

27.3.1.2 Indicador de fenolftaleína. Disuelve 1 g de fenolftaleína en 100 ml de etanol.

27.3.1.3 Solvente glicerina-etanol (1:2). Mezcle un volumen de glicerina con dos de etanol. Agregue 2 ml de fenolftaleína por cada litro de esta solución.

27.3.1.4 Nitrato de estroncio grado reactivo, Sr(NO₃)₂.

27.3.2 Procedimiento.

27.3.2.1 Transfiera 60 ml de solvente a un matraz Erlenmeyer de 250 ml con boca esmerilada. Agregue 2 g de nitrato de estroncio anhidro y ajuste el solvente a ligeramente alcalino con la adición, gota a gota, de solución diluida de NaOH en etanol hasta que se torne rosa. Pese un gramo de la muestra finamente molida y agréguela al matraz, añada una barra de agitación magnética y conecte a un condensador enfriado por agua. Hierva la solución por espacio de 20 min con agitación moderada.

27.3.2.2 Retire el condensador y filtre a vacío el contenido del matraz a través de un embudo Büchner de polipropileno. y utilizando papel filtro de textura media. Lleve el filtrado a ebullición e inmediatamente titule con la solución estándar de acetato de amonio hasta la desaparición del color.

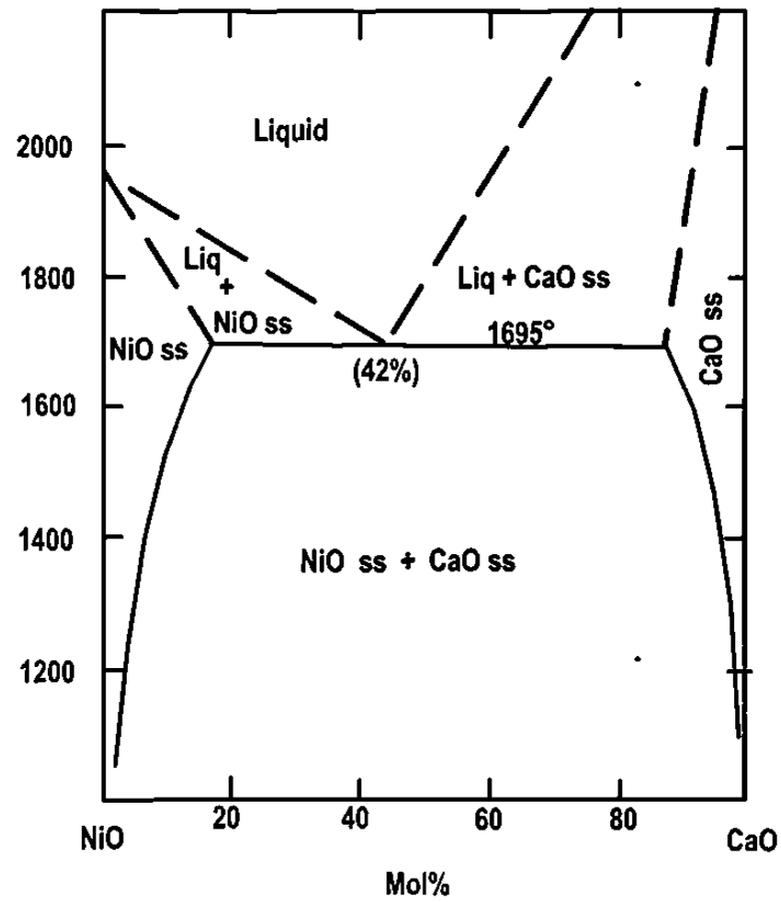
27.3.3 Calcule el porcentaje de CaO libre, con exactitud de 0.1%, como sigue:

$$\% \text{ CaO libre} = EV \times 100$$

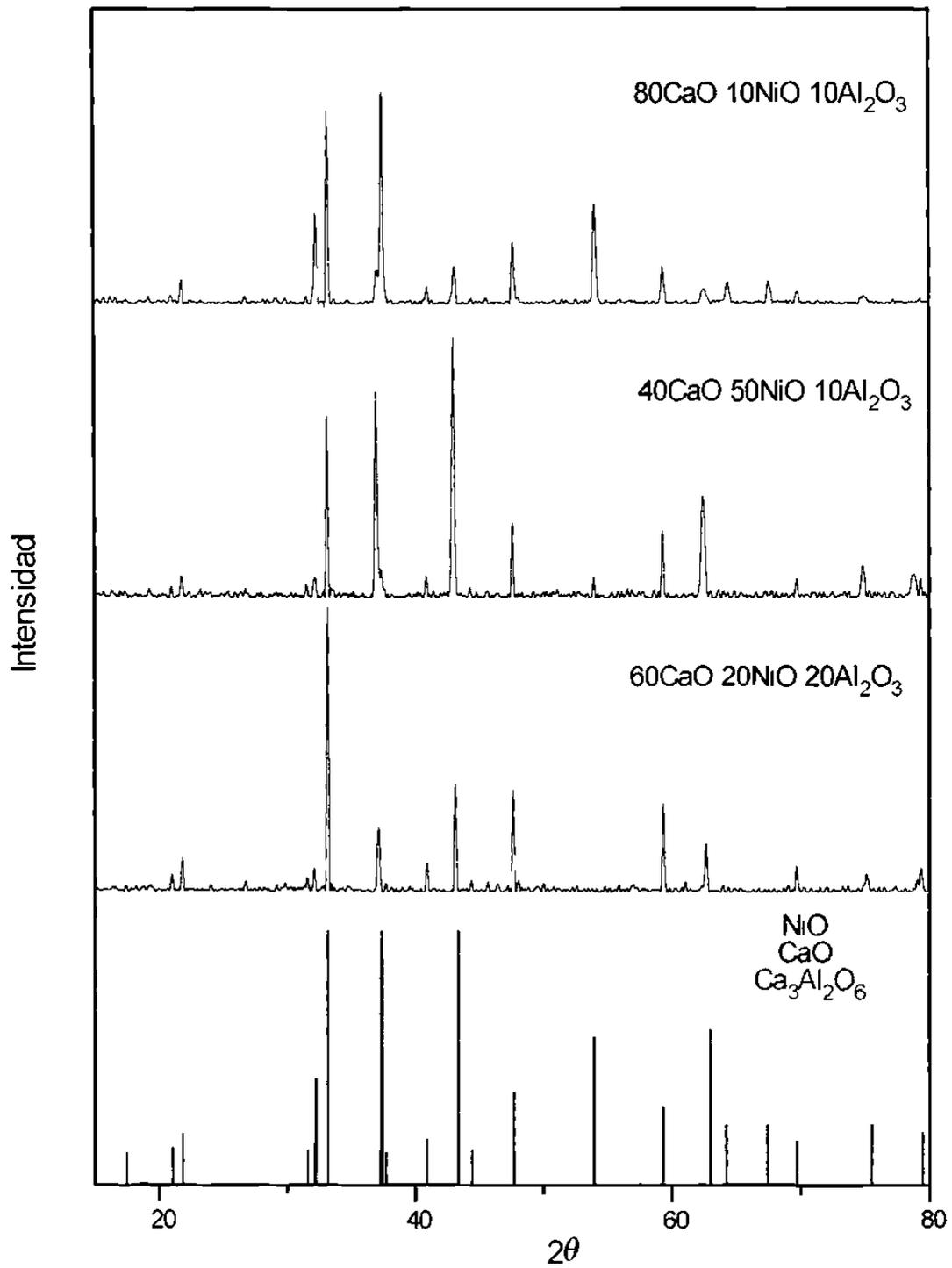
donde:

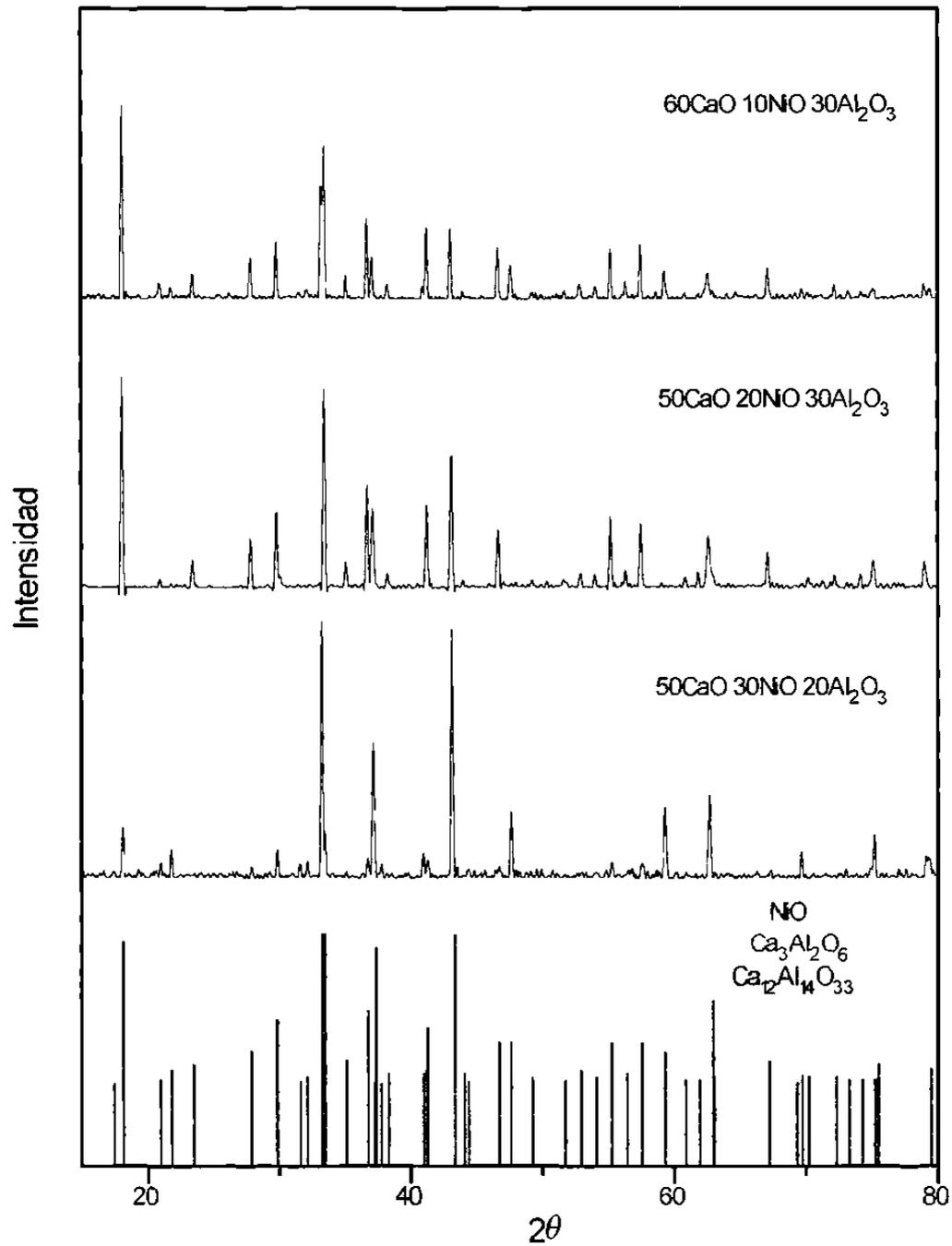
E = CaO equivalente de la solución de acetato de amonio,
g/ml.

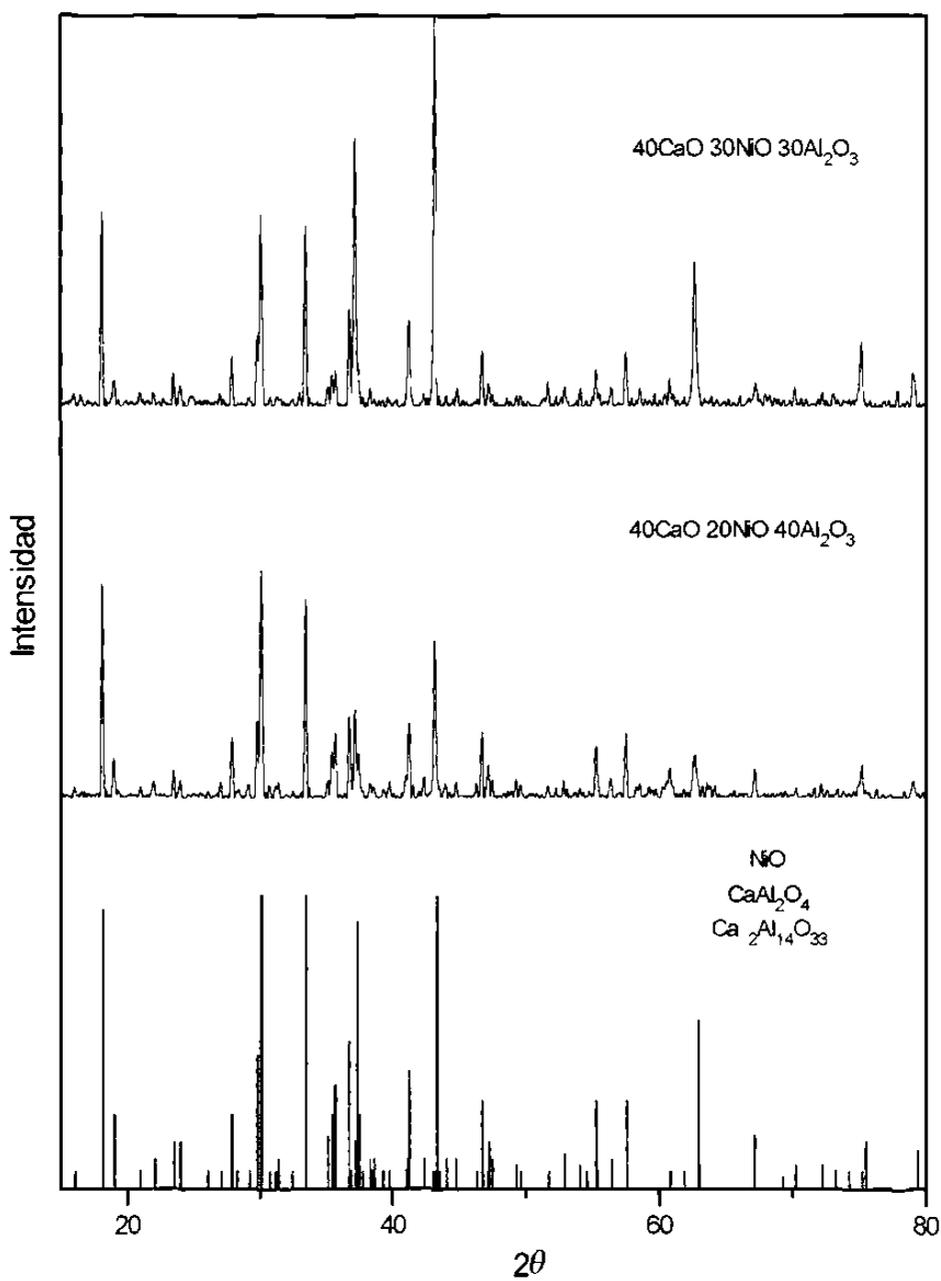
V = Mililitros de solución de acetato de amonio requeridos por
la muestra.



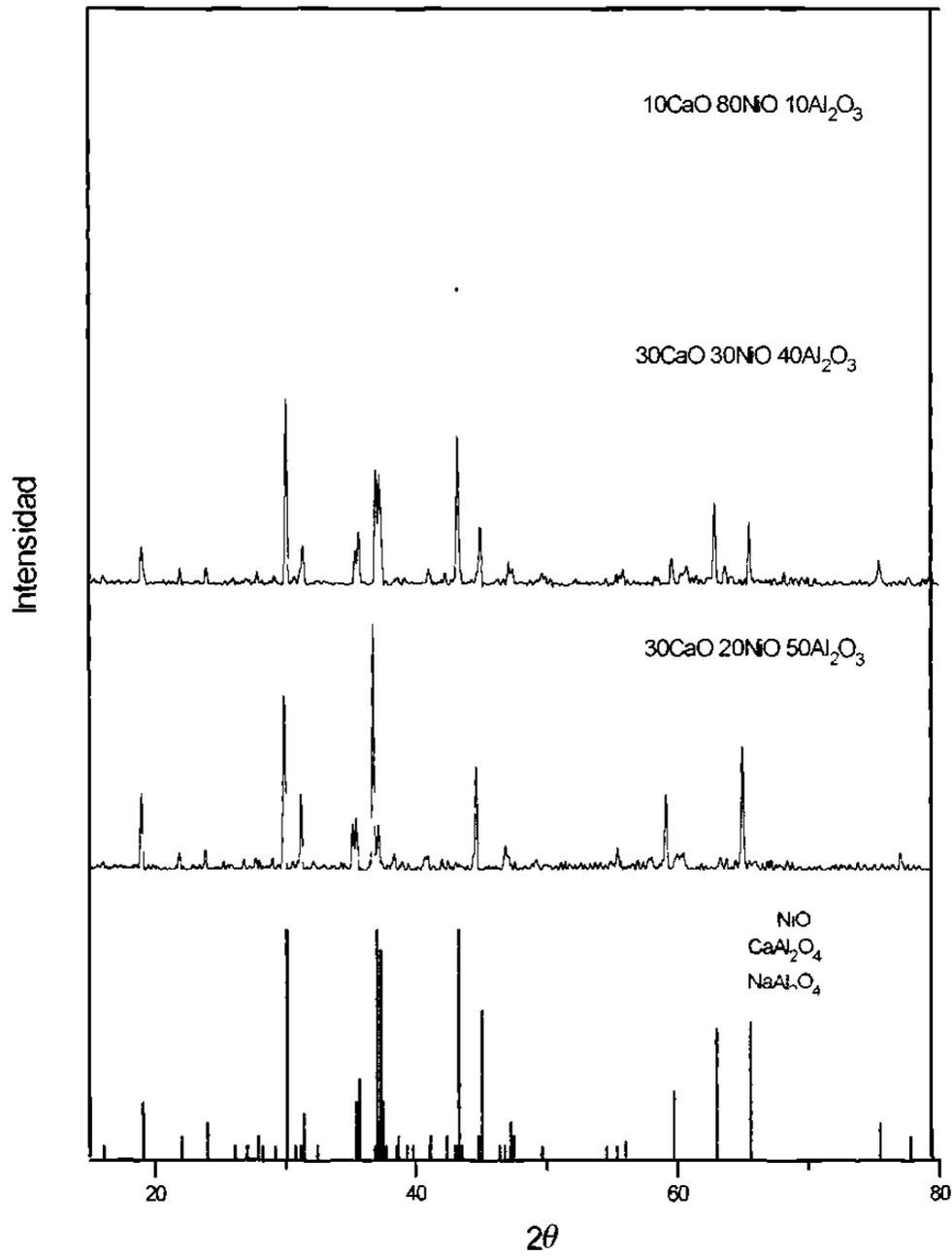
Sistema NiO - CaO

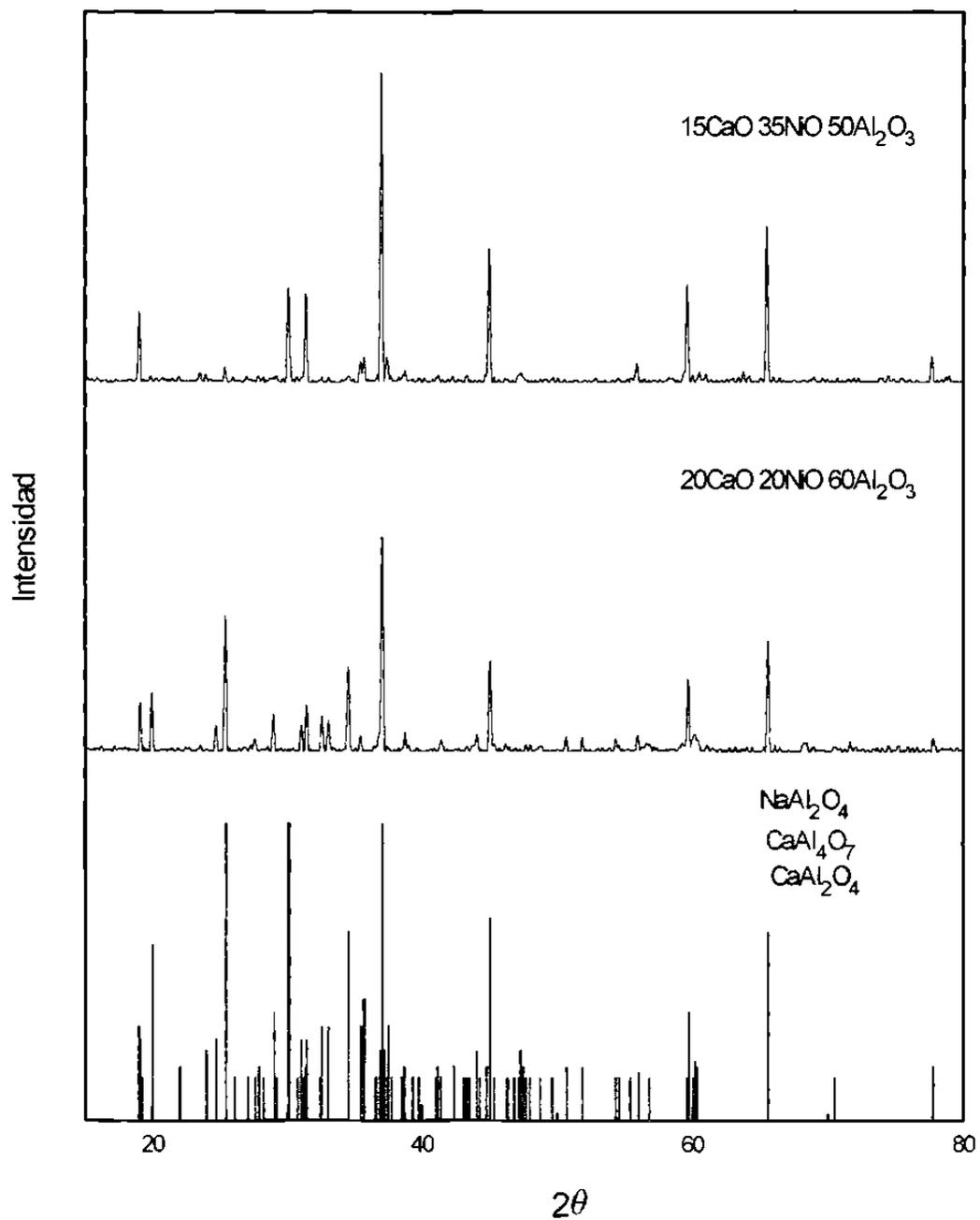
Región I. CaOss-NiOss-C₃Al₂O₆.

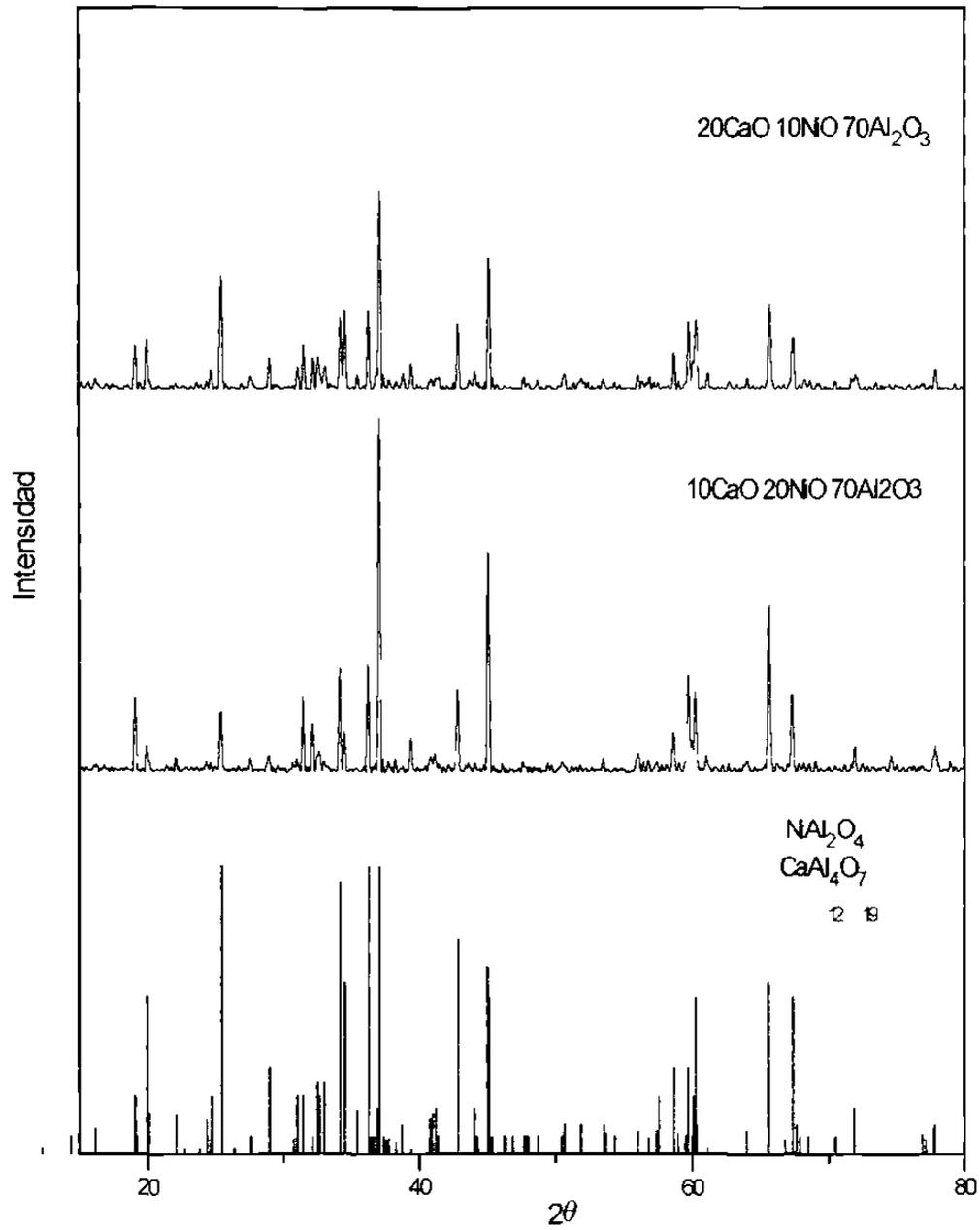
Región II. Ca₃Al₂O₆-NiOss-Al₁₂Al₁₄O₃₃.

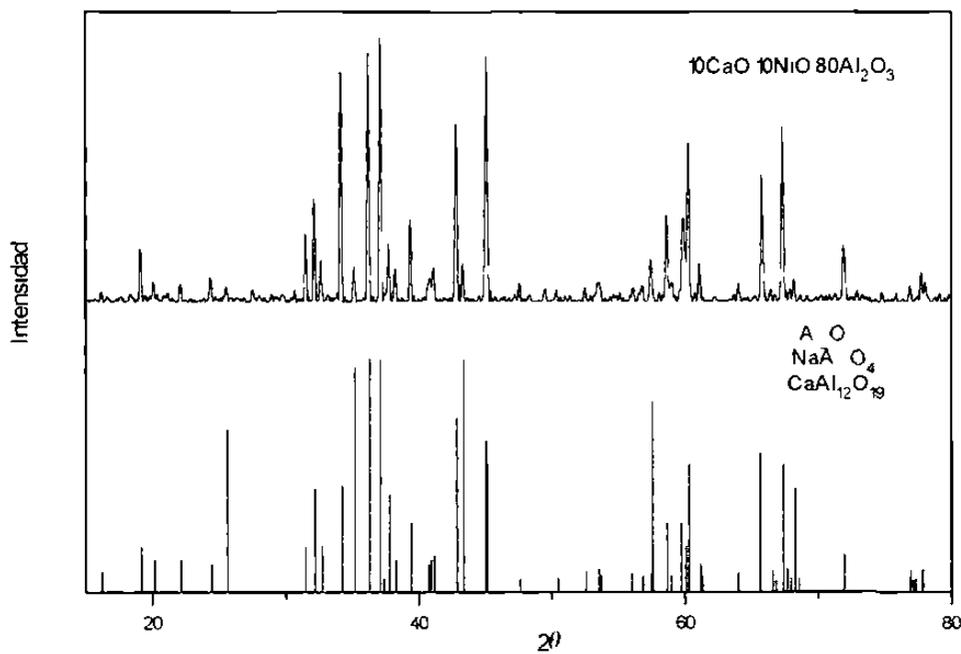


Región III. Ca₁₂Al₁₄O₃₃-NiOss-CaAl₂O₄.

Región IV. $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-NiO-NiAl}_2\text{O}_4$.

Región V. CaAl₂O₄-NiAl₂O₄-CaAl₄O₇.

Región VI. CaAl_4O_7 - NiAl_2O_4 - $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$.

Región VII. CaAl₁₂O₁₉-NiAl₂O₄- Al₂O₃.

