

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



USO DE ADITIVOS EN LA PRODUCCION DE  
CLINKER DE CEMENTO PORTLAND

POR:

*Mario Alberto Montante Garza*

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRIA EN CIENCIAS con especialidad en  
ingeniería cerámica

Febrero de 1999

TM

Z5521

PCQ

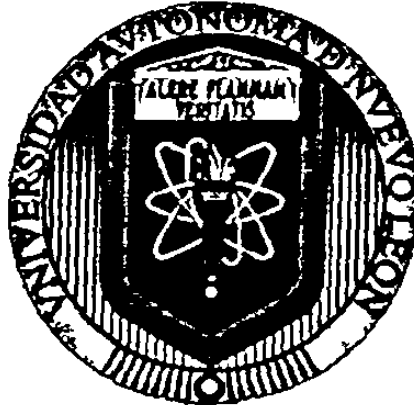
1999

M6



1020125506

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**USO DE ADITIVOS EN LA PRODUCCIÓN DE  
CLINKER DE CEMENTO PORTLAND**

Por

***Mario Alberto Montante Garza***

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRÍA EN CIENCIAS con especialidad en  
Ingeniería Cerámica**

**Febrero de 1999**

Dedico el presente trabajo:

A mi hija

***Flor Esthela***

quien con su llegada a venido a darle a mi vida un toque muy especial  
Te quiero mhija.

A mi esposa

***Sol Aurora***

que con su AMOR me da la fortaleza para seguir adelante en mis proyectos  
Te amo Sol.

Y en memoria de mis padres

***Guillermo Arturo Montante Pardo (†) y***

***Flor Esthela Garza Huerta (†).***

que me dejaron la mejor de las herencias, cariño por el estudio y gusto al trabajo  
Los extraño

***Por Dios y por mi Patria.***



Quiero agradecer a toda la gente que de alguna u otra manera me brindaron su ayuda y colaboracion en el desarrollo de mi trabajo de tesis:

A todos y cada uno de mis compañeros de la maestria y del CIDEMAC, y en forma muy especial a los Dres. Antonio Fernandez, Azael Martinez, Lorena Garza y Patricia Quintana, por todo el apoyo que me brindaron durante mis estudios en la Escuela de Graduados.

A mis compañeros de la Gerencia de Procesos y Laboratorio, que siempre me apoyaron en el desarrollo experimental de mi trabajo. En forma especial a los ingenieros Guillermo Olvera, Sacramento Villafaña y Juan Carlos Martinez, y a toda la raza del Laboratorio Central: El Cayuco, el Chester, el Cuitolillo, el Dani, el Giorgio y el Pichuy, que soportaron mi paso por el Laboratorio.

A mi Tío Rene, quien ha sido parte muy importante de mi desarrollo académico.

A la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL y a la Dirección Técnica México, de CEMEX, por brindarme la oportunidad de desarrollarme en un campo totalmente nuevo para Mí, así como por el apoyo económico recibido a través del programa de becas Uni-Empresa.

Y en forma muy especial quiero agradecer a mis asesores: A la Dra Leticia Torres y al Dr. Waltter López, quienes con paciencia y dedicación me brindaron todo su apoyo y colaboración, aun más alla del aspecto meramente académico.

A todos ellos

**¡MUCHAS GRACIAS!**

# Indice general

Indice general	i
Indice de tablas	ii
Indice de figuras	iv
Abreviaturas	vi
Resumen	viii
Contenido	ix
Capítulo 1 Antecedentes	1
Capítulo 2 Objetivos	21
Capítulo 3 Desarrollo experimental	22
Capítulo 4 Resultados	41
Capítulo 5 Conclusiones	74
Anexo	76
Referencias	86



# Indice de tablas

Tabla 1.1	Oxidos proporcionados por las materias primas	4
Tabla 1.2	Algunos efectos de los oxidos menores	6
Tabla 1.3	Etapas de trituración	7
Tabla 1.4	Oxidos principales en el clinker	12
Tabla 1.5	Fases principales presentes en el clinker	13
Tabla 1.6	Clasificación de los cementos Portland	17
Tabla 3.1	Consignas de la planta en la harina cruda	24
Tabla 3.2	Preparación de los materiales	27
Tabla 3.3	Equipo utilizado en la preparación de los materiales	29
Tabla 3.4	Diseño factorial 2 <sup>2</sup> , para la variación de los módulos	32
Tabla 3.5	Curva de clinkerizado utilizada en la quemas de las harinas crudas de laboratorio	33
Tabla 3.6	Diseño factorial 2 <sup>3</sup> , para el uso del mineralizador	34
Tabla 3.7	Diseño factorial 2 <sup>4</sup> , para el uso de los activadores	39
Tabla 4.1	Análisis de los materiales de la planta	42
Tabla 4.2	Análisis de los aditivos	44
Tabla 4.3	Dosificación de materias primas, análisis químico y fases potenciales a ser formadas, según Bogue, de los clinker obtenidos en pequeña escala	48
Tabla 4.4	Respuesta de clinkerización al uso de la fluorta en las harinas crudas	49
Tabla 4.5	Porcentaje de volatilización de la fluorta	50
Tabla 4.6	%CaF calculado, por adicionar en las harinas crudas	55
Tabla 4.7	Dosificaciones de las harinas crudas de laboratorio en mediana escala	56
Tabla 4.8	Análisis de las harinas crudas de laboratorio en mediana escala	58
Tabla 4.9	Análisis de los clinker industriales de la serie CIK P	61

Tabla 4.10	Porcentajes de las fases de aluminatos y silicatos, para la serie ClkP	64
Tabla 4.11	Estimacion del %CaF <sub>2</sub> en las fases, para la serie ClkP	64
Tabla 4.12	Analisis quimico de los clinkerres industriales de la serie ClkC	65
Tabla 4.13	Preparacion de los morteros	68
Tabla 4.14	Preparacion de los cementos industriales para las pruebas fisicas	68
Tabla 4.15	Resistencias a la compresion de los cementos CSF y CCF	69
Tabla 4.16	Efecto de los activadores sobre R <sub>COMP</sub>	73
Tabla A1	Residuos factibles de utilizarse en la industria cementera	78
Tabla A2	Clasificación de los cementos hidraulicos	79
Tabla A3	Pruebas fisicas realizadas a los materiales	80
Tabla A4	Pruebas químicas realizadas a los materiales	81
Tabla A5	Diseño de los moldecillos	84
Tabla A6	Calibración de los moldecillos	85

Figura 4.8	Difractograma del clinker de laboratorio con FSC 97.88 y MS 2.43, con 0.08 y 0.63% de CaF	51
Figura 4.9	Difractograma del clinker de laboratorio con FSC 97.88 y MS 2.71, con 0.06 y 0.66% de CaF <sub>2</sub>	52
Figura 4.10	Difractograma del clinker de laboratorio con FSC 95.86 y MS 2.43, con 0.07 y 0.60% de CaF	52
Figura 4.11	Difractograma del clinker de laboratorio con FSC 95.80 y MS 2.71, con 0.09 y 0.66% de CaF	53
Figura 4.12	Curva de calibración para la volatilización de CaF en el horno	54
Figura 4.13	DEX para la obtención de las harinas crudas de laboratorio	57
Figura 4.14	Difractograma de los clínteres puntuales, serie ClkP, con varios porcentajes de fluorita	62
Figura 4.15	Difractograma de la extracción de silicatos de los clínteres puntuales, serie ClkP	63
Figura 4.16	Difractograma de los clínteres compósitos, ClkC, con 0.09 y 0.35% de fluorita	67
Figura 4.17	R <sub>COMP</sub> de los cementos sin/con mineralizador y sin activador	70
Figura 4.18	R <sub>COMP</sub> del cemento no mineralizado y con el activador 1	70
Figura 4.19	R <sub>COMP</sub> del cemento no mineralizado y con el activador 2	71
Figura 4.20	R <sub>COMP</sub> del cemento mineralizado y con el activador 1	72
Figura 4.21	R <sub>COMP</sub> del cemento mineralizado y con el activador 2	72
Figura A1	Carta de flujo para la explotación de una cantera o yacimiento	77
Figura A2	Resistencias a la compresión contra tiempo de fraguado, de las fases principales del clinker C <sub>3</sub> S, C <sub>2</sub> S, C <sub>4</sub> A y C <sub>3</sub> A	78
Figura A3	Hoja de cálculo MAR XLS	82
Figura A4	Programa para el diseño de las harinas crudas	83
Figura A5	Diseño de los moldecillos	84

# Indice de figuras

Figura 1.1	Etapas del proceso cementero	5
Figura 1.2	Diseño de una hanna cruda	10
Figura 1.3	Reacción de formación de las fases principales del clinker	13
Figura 3.1	Diagrama de flujo para la elaboracion de las harinas crudas de laboratorio	23
Figura 3.2	Diagrama de flujo del proceso de recepción y almacenaje de los materiales en el laboratorio central	25
Figura 3.3	Diagrama de flujo de la preparación de los materiales	26
Figura 3.4	Diagrama de flujo del diseño y caracterización de las harinas crudas	30
Figura 3.5	Diagrama en árbol del desarrollo experimental, hasta la segunda variable	32
Figura 3.6	Diagrama en árbol del desarrollo experimental, hasta la tercera variable	34
Figura 3.7	Caracterización de los clínkeres de laboratorio	35
Figura 3.8	Determinación de la ubicación de CaF <sub>2</sub> en los clínkeres puntuales de la serie ClkP	37
Figura 3.9	Preparación de los cementos	38
Figura 4.1	Difractograma de la Fluorita	44
Figura 4.2	Difractograma del activador 1	45
Figura 4.3	Difractograma de la extracción selectiva de carbonatos del activador 1	45
Figura 4.4	Difractograma del activador 2	46
Figura 4.5	Difractograma de la extraccion selectiva de carbonatos del activador 2	46
Figura 4.6	Efecto fundente de la fluonta	49
Figura 4.7	Curva de volatilización de CaF <sub>2</sub> en el horno	50

## **Abreviaturas**

ASTM	American Society for Testing and Materials
CaO <sub>1</sub>	Cal libre
CCF	Cemento hecho a partir de ClkCCF
Clk	Clinker
ClkCSF	Clinker industrial, compuesto de varios días, sin adición de fluonta
ClkCCF	Clinker industrial, compuesto de varios días, con adición de fluonta
Clk <sub>1</sub> jk	Clinker hecho a partir de HC <sub>1</sub> jk
Clk <sub>1</sub> ijkl	Cemento con uno de los niveles de la cuarta variable
ClkM	Clinker industrial
ClkP	Clinker industrial muestreado puntualmente
CSF	Cemento hecho a partir de ClkCSF
CtoM	Cemento industrial
C S	Silicato dicálcico
C <sub>3</sub> A	Aluminato tricálcico
C S	Silicato tricálcico
C <sub>4</sub> AF	Ferro-aluminato tetracálcico
DFX	Diseño experimental
DTM	Dirección Técnica México, del grupo CFMEX
FSC	Factor de saturación de cal
GEPROL	Gerencia de Procesos y Laboratorio, de la DTM
HC	Harina cruda
HCM	Harina cruda industrial
HCM <sub>1</sub>	Harina cruda de laboratorio con uno de los niveles de la primera variable
HCM <sub>ij</sub>	Harina cruda de laboratorio con alguna combinación de los niveles de las dos primeras variables

HCMijk	Harina cruda de laboratorio con alguna combinacion de los niveles de las tres primeras variables
LC y o Lab	Laboratorio central
MA	Modulo de alumina
MS	Modulo de silice
MP	Materia(s) prima(s)
R <sub>COMP</sub>	Resistencia a la compresion
YM	Yeso industrial ( de la planta )
°CaF <sub>2</sub>	Porcentaje de fluoruro en muestra, determinado mediante el metodo de ion selectivo

## **Resumen**

El objetivo central del presente trabajo fue el hacer un estudio para tratar de establecer la tendencia en el comportamiento de las resistencias a la compresión del cemento *Portland tipo I*, al agregar aditivos para mineralizarlo y, una vez hecho el cemento, activarlo. Pero no solo nos limitamos al estudio de la respuesta a los aditivos, sino que, en un intento por tener un panorama más general, se crearon una serie de harinas crudas a las cuales se les modificaron los módulos, esto con la finalidad de observar y comparar los efectos de los aditivos sobre el clinker y el cemento *Portland* de diferentes composiciones, y de esta manera crear un antecedente en el grupo *CEMEX* al considerar una modificación en la composición química del cemento que, junto con los aditivos, reditue en mejores resultados.

Por lo citado anteriormente, el desarrollo experimental se dividió en tres partes: 1) Diseño de una serie de harinas crudas que abarcaran el rango de *FSC* con que se trabaja regularmente y un rango de *MS*, en el cual todavía pudiera operarse un horno, 2) optimización del uso del fluoruro de calcio,  $CaF_2$ , como mineralizador en el clinkerizado de harinas crudas y estudio del efecto del mineralizador sobre las fases principales del clinker, y 3) respuesta del cemento no mineralizado y mineralizado, al uso de un activador.

Los resultados obtenidos son: 1) El comportamiento en la clinkerización de las harinas crudas diseñadas con *FSC* para un rango de 96 a 98 y de *MS* dentro del rango de 2.41 a 2.71 presenta un comportamiento similar, 2) Las harinas crudas diseñadas aceptaron el uso fluorita como mineralizador, obteniéndose en laboratorio valores de hasta 0.64% en promedio, sin presentar formación de fases diferentes a las del clinker y 3) el activador 1 tuvo el máximo efecto en un nivel del 5% en el cemento, tanto mineralizado como sin mineralizar, mientras que el activador 2 resultó ser un mal activador.

# Contenido

## 1 Antecedentes

1.1	Introduccion.	2
1.2	Elaboración del cemento Portland.	4
1.2.1	Las materias primas.	4
a)	Los yacimientos.	6
b)	La trituracion.	6
c)	La pre-homogeneizacion.	7
d)	Materias primas tradicionales.	8
e)	Correctores.	8
f)	Materias primas alternas.	9
1.2.2	La harina cruda.	9
a)	¿Qué es la harina cruda?	9
b)	Parámetros de control sobre la harina cruda.	10
1.2.3	El clinker y sus fases constituyentes.	12
a)	El silicato tricálcico.	14
b)	El silicato dicálcico.	15
c)	El aluminato tricálcico.	15
d)	La fase ferrito.	15
e)	Las ecuaciones de Bogue	16
1.3	El cemento Portland.	16
1.4	Los aditivos	17
1.4.1	¿Que es un aditivo?	17
1.4.2	Uso de aditivos en la industria del cemento	18
1.4.3	Los mineralizadores: el clinker mineralizado.	18
a)	¿Qué es un mineralizador?	18
b)	La diferencia entre un fundente y un mineralizador	18
c)	La fluorita, $CaF_2$ , como mineralizador	18
1.4.4	Los activadores el cemento activado	19
a)	Adiciones activas las puzolanas	19
b)	Activadores.	19
c)	Rellenadores	20



## **2 Objetivos**

- 2.1 Estudio de los efectos de la variación del factor de saturación de cal y el módulo de sílice sobre el cemento Portland tipo I, mediante un diseño de experimentos del tipo 2<sup>2</sup> 21
- 2.2 Estudio de los efectos del uso de la fluorita como mineralizador del clinker para cemento Portland tipo I, mediante un diseño de experimentos factorial del tipo 2<sup>3</sup>. 21
- 2.3 Estudio de los efectos del uso de polvos de electro-filtro y una caliza finamente molidos, como activadores en el cemento Portland tipo I, sin mineralizador y con mineralizador, mediante un diseño de experimentos factorial del tipo 2<sup>4</sup>. 21

## **3 Desarrollo experimental**

- 3.1 Metodología de la caracterización de los materiales 23
  - 3.1.1 Diseño de los experimentos y cálculo de los materiales necesarios 23
  - 3.1.2 Proceso de recepción y almacenaje de los materiales. 25
  - 3.1.3 Preparación de los materiales. 26
    - a) Secado de las materias primas. 27
    - b) Molienda de los materiales. 27
    - c) Homogeneización de los materiales 29
    - d) Análisis de los materiales. 29
- 3.2 Diseño y metodología de la caracterización de las harinas crudas 30
  - 3.2.1 Elección de los módulos 30
  - 3.2.2 Preparación de las mezclas para la obtención de las harinas crudas de laboratorio en pequeña escala 32
  - 3.2.3 Calibración del horno para las quemadas a nivel laboratorio 33
  - 3.2.4 Dosificación del mineralizador 33
- 3.3 Obtención y metodología de la caracterización de los clinker de laboratorio 35

3.3.1	Obtención de los clinker de laboratorio	35
3.3.2	Metodología de la caracterización de los clinker de laboratorio.	35
3.4	Obtención y metodología de la caracterización de los clinker industriales.	36
3.4.1	Obtención de los clinker industriales.	36
3.4.2	Metodología de la caracterización de los clinker industriales	36
3.4.3	Metodología de la ubicación de $\text{CaF}_2$ en los clinker industriales	36
3.5	Elaboración y metodología de la caracterización de los cementos	38
3.5.1	Elaboración de los cementos.	38
3.5.2	Metodología de la caracterización de los cementos.	39
3.5.2.1	Pruebas físicas realizadas a los cementos	39
3.5.2.2	Calibración de los moldecillos para las pruebas de resistencias a la compresión.	40
<b>4 Resultados</b>		
4.1	Caracterización de los materiales	42
4.1.1	Caracterización de los materiales de la planta	42
4.1.2	Caracterización de los aditivos	43
4.2	Caracterización de los clinker de laboratorio	47
4.2.1	Caracterización de los clinker en pequeña escala	47
4.2.2	Evaluación de la fluorita como fundente en la clinkerización de las harinas crudas de laboratorio en pequeña escala	48
4.2.3	Calibración del horno para la volatilización de la fluorta	50
4.2.4	Evaluación de la fluorta como mineralizante en la clinkerización de las harinas crudas de laboratorio en pequeña escala	51
4.2.5	Calculo del porcentaje de mineralizador a ser adicionado a las harinas crudas de laboratorio	53
4.2.6	Elaboración de los clinker de laboratorio en mediana escala	53
4.2.7	Dosificación de las harinas crudas de laboratorio en mediana escala	56
4.2.8	El análisis químico: óxidos presentes en las harinas crudas de	

---

laboratorio en mediana escala	58
<b>4.2.9</b> Caracterización de los clinker de laboratorio en mediana escala	59
<b>4.2.10</b> El análisis químico: óxidos presentes en los clinker de laboratorio en mediana escala	59
<b>4.2.11</b> Difracciones de rayos-X: fases formadas en los clinker de laboratorio en mediana escala	59
<b>4.2.12</b> ¿Y... donde quedo la fluorta?	59
<b>4.2.13</b> Molienda de los clinker de laboratorio en mediana escala, controlada mediante el aparato de Blaine	59
<b>4.3</b> Caracterización de los clinker industriales.	60
<b>4.3.1</b> Caracterización de los clinker industriales de la serie ClkP	60
<b>4.3.2</b> Y... ¿Donde quedo la fluorta?.	64
<b>4.3.3</b> Caracterización de los clinker compósitos	65
<b>4.3.4</b> Molienda de los clinker industriales controlada mediante el aparato de Blaine.	66
<b>4.4</b> Caracterización de los cementos	68
<b>4.4.1</b> Diseño y elaboración de los cementos industriales con activador	68
<b>4.4.2</b> Resistencias a la compresión de los cementos industriales	69
<b>4.4.3</b> Efecto de los aditivos sobre el cemento industrial	69
<b>5</b> <b>Discusión y Conclusiones</b>	
<b>5.1</b> Acerca de la fluorta como mineralizador	75
<b>5.2</b> Acerca del activador 1.	75
<b>5.3</b> Acerca de activador 2.	75
<b>Anexo</b>	76
<b>Referencias</b>	87

# 1 Antecedentes

## 1.1 Introduccion.

## 1.2 Elaboracion del cemento Portland

### 1.2.1 Las materias primas.

- a) Los yacimientos.
- b) La trituracion.
- c) La pre-homogeneizacion.
- d) Materias primas tradicionales
- e) Correctores.
- f) Materias primas alternas.

### 1.2.2 La harina cruda.

- a) ¿Que es la harina cruda?
- b) Parámetros de control sobre la harina cruda

### 1.2.3 El clinker y sus fases constituyentes.

- a) El silicato tricálcico.
- b) El silicato dicálcico.
- c) El aluminato tricálcico.
- d) La fase ferrita.
- e) Las ecuaciones de Bogue.

## 1.3 El cemento Portland.

## 1.4 Los aditivos.

### 1.4.1 ¿Que es un aditivo?

### 1.4.2 Uso de aditivos en la industria del cemento

### 1.4.3 Los mineralizadores el clinker mineralizado

- a) ¿Qué es un mineralizador?
- b) La diferencia entre un fundente y un mineralizador
- c) La fluorita,  $CaF_2$ , como mineralizador

### 1.4.4 Los activadores. el cemento activado.

- a) ¿Qué es el cemento activado?
- b) Adiciones activas. las puzolanas
- c) Los activadores
- d) Los rellenos

## 1.1 Introducción

A partir de la crisis energética de 1973, en la que el precio del petróleo aumentó hasta cerca del 400%, en la industria en general se ha buscado la reducción en su consumo mediante el empleo de otros tipos de combustibles, tales como el carbón y el coque de petróleo. Creándose en el mundo una cultura de estudio e investigación, tendientes a optimizar el uso de los combustibles, así como el aprovechamiento energético de residuos.

En la industria cementera en particular, se han desarrollado a la vez métodos y tecnologías tendientes a reducir el consumo de combustible para la elaboración del clinker que, junto con la optimización en el uso de los equipos e instalaciones, repercutan positivamente en la operación del horno y o la calidad del clinker.

Una de las líneas de acción en este sentido es el de no sólo enfocarse en los óxidos principales, sino obtener información acerca de los efectos de los óxidos menores que forman parte del clinker producido y de otros materiales, que pudiesen darnos compuestos u óxidos que se traduzcan en una ventaja competitiva que pudiese obtenerse de su uso cotidiano en la industria del cemento.

Por lo que en estos años, se ha vuelto común el uso de aditivos en las diferentes etapas de la línea de producción de la industria cementera, como lo es el caso del uso de aditivos en harina cruda, que ayuden a reducir el consumo de combustible, al emplear mineralizadores, los cuales tienen la característica de reducir el consumo de energía y a la par, mejorar la producción del horno y mejorar las resistencias a la compresión. Uno de los mineralizadores que se tienen reportados como efectivos en este sentido, lo es el fluoruro de calcio, fluorta  $CaF_2$ , y el cual a sido estudiado ultimamente en clinkeres con diferentes características. En la mayoría de los casos se ha visto que las resistencias a la compresión a 1 día no se ven afectados positivamente por el uso del mineralizador, o no se reportan sus valores, por lo que se ha implementado el uso de activadores en el

cemento, para compensar de alguna manera la falta de efectos del mineralizador sobre dichas resistencias.

El grupo *CEMEX*, a través de la *GEPROL*, perteneciente a la *DTM* ha hecho un esfuerzo muy importante para trabajar en la investigación y estudio de la implementación de nuevos procesos que ayuden al mejoramiento del cemento producido por las distintas plantas, así como la de mejorar y optimizar los procesos ya existentes. Se han creado líneas de investigación en el uso de aditivos, como es el caso de mineralizadores, activadores y el uso de materias primas alternas, que permitan ampliar el campo de materias primas aprovechables para la industria cementera, al estudiar los efectos que pudiesen ocasionar sobre el cemento compuestos que tradicionalmente se habían considerado como impurezas de las mismas materias primas. Dentro de esta filosofía, se ha establecido un convenio de trabajo con la *Facultad de Ciencias Químicas* de la *UANL*, y bajo el cual estudiantes de la Maestría en Ciencias con especialidad en Ingeniería Cerámica desarrollan su trabajo experimental en la *GNP*, en proyectos de investigación de impacto directo en la industria del cemento.

El presente trabajo de tesis forma parte de ese esfuerzo de la *UANL* y el grupo *CEMEX* esperando haber contribuido, en todo lo que valga, al desarrollo de la investigación y la tecnología de la compañía y del país, así como servir como antecedente a futuras investigaciones al respecto.

## 1.2 Elaboración del cemento Portland

El proceso de elaboración del cemento abarca desde la explotación de los yacimientos, hasta el envasado del producto terminado y durante el cual se tienen una serie de etapas, figura 1.1, claramente diferenciables unas de otras y sobre las cuales se realiza un estricto control de calidad, esto con la finalidad de tener un mayor control en la calidad misma del cemento.

### 1.2.1 Las materias primas<sup>3</sup>

Las materias primas son los materiales que proporcionan los óxidos necesarios para la preparación del clinker para cemento Portland, y los cuales se pueden clasificar en dos grandes grupos: óxidos principales y óxidos menores.

**Oxidos principales:** Son los que determinan el comportamiento del cemento en forma significativa, en grosso modo, por lo que se puede pensar que si se tiene un buen control sobre estos óxidos, se habrá avanzado bastante en el control de las propiedades del cemento. Esto sin dejar de tomar en cuenta los óxidos menores, que en determinados circunstancias pueden modificar las propiedades del cemento de manera significativa. Los óxidos principales manejados en la industria cementera son los óxidos de calcio ( $CaO$ ), silicio ( $SiO_2$ ), aluminio ( $Al_2O_3$ ) y fierro ( $Fe_2O_3$ ). En la tabla 1.1 se dan rangos típicos del porcentaje de cada óxido que se proporciona a partir de las materias primas, para la elaboración del clinker de cemento Portland.

Tabla 1.1 Oxidos proporcionados por las materias primas<sup>4</sup>

Oxido	%
CaO	60-69
SiO <sub>2</sub>	18-24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4- 8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1- 8
MgO	< 5
K <sub>2</sub> O.Na <sub>2</sub> O	< 2
SO <sub>3</sub>	< 3

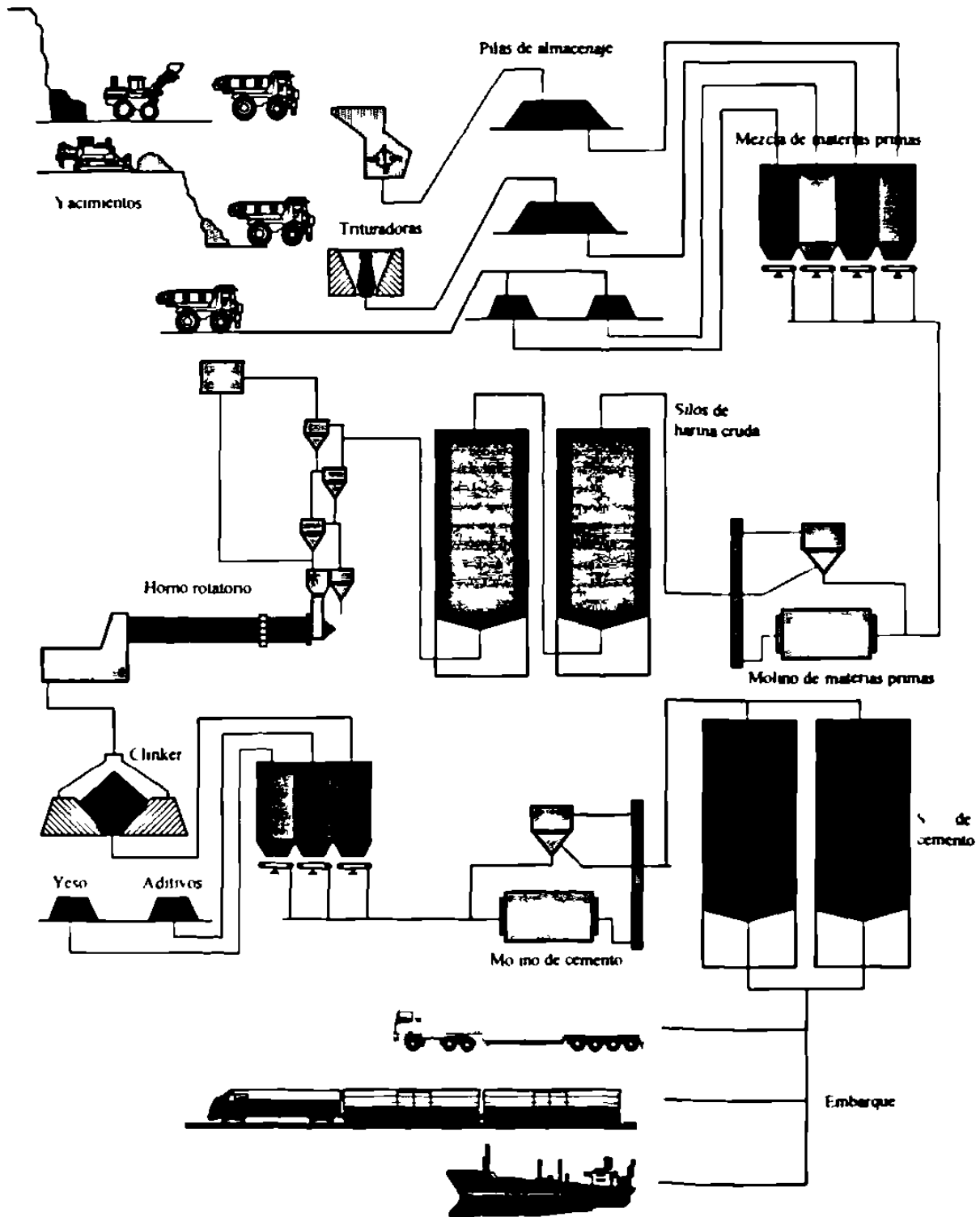


Figura 1.1 Etapas del proceso cementero



**Oxidos menores:** Se presentan como “impurezas” en los materiales que contienen los oxidos principales y, en principio, no son deseables. Algunos oxidos menores, así como sus efectos se presentan en la tabla 1.2.

*Tabla 1 2 Algunos efectos de los óxidos menores<sup>d</sup>*

Oxido	Efecto
MgO	Expansion a largo plazo
Mn2O3	Menor resistencia a edades tempranas
SrO	Liberación de CaO, por destrucción de C3S
Cr2O3	Destrucción del C3S en C2S y CaO
P2O5	Catalizador, descompone el C3S formado
K2SO4 Na2SO4	Afectan el desarrollo de resistencias, así como la aparición de eflorescencias

#### **a) Los yacimientos<sup>(1)</sup>**

Los yacimientos son los abastecedores de las materias primas empleadas en la elaboración del clinker para cemento Portland. La explotación de los yacimientos de materias primas significa un 10% del costo bruto en la producción del cemento, lo cual pudiese dar una pobre idea de la importancia que esta tiene en el proceso, ya que pareciera ser poco significativo, pero la realidad es totalmente diferente, ya que un análisis de la cantera mal realizado puede ser la diferencia entre tener un yacimiento para más de 50 años o solo para 20 años, o menos. La explotación de los yacimientos la podemos dividir en dos grandes etapas: cuantificación de las reservas y elección del método de explotación. La figura A1, del anexo, muestra el diagrama de la carta de flujo para la explotación de un yacimiento.

#### **b) La trituración<sup>1</sup>**

Corresponde a la reducción de las materias primas hasta tamaños gruesos, de  $\phi$  a  $\phi'$ , aproximadamente, efectuándose normalmente por compresión para fracturar los materiales al llevarlos a su límite elástico.

El parametro fundamental es el grado de reduccion,  $n$ , y el cual se define como la razon entre la dimension lineal mas grande antes de triturarse,  $D_{max}$ , y la dimension lineal mas grande después de triturarse,  $d_{max}$ .

$$n = D_{max}/d_{max}$$

Dependiendo del tamaño de roca que se reciba de los yacimientos, el proceso de trituracion puede constar de varios etapas, siendo tipicas tres etapas, tabla 1 3, y en las cuales se va reduciendo gradualmente el tamaño de roca, o grano

*Tabla 1 3 Etapas de trituración*

Etapa	Grado de reducción	Tamaño final
Primaria	5	120-200 mm
Secundaria	7	20-25mm
Terciana	6	Varado

Dependiendo del diseño de la planta cementera, se elige el circuito de trituración, siendo algunos de ellos: circuito abierto sin clasificación, circuito abierto con clasificación y circuito cerrado con clasificación. De igual manera se tienen varios tipos de trituradoras De quijada simple, giratoria, tipo Symons, de cilindros, de martillos Los métodos basicos que utilizan esta trituradoras son por compresión y por impacto

### c) La pre-homogeneización

La pre-homogeneizacion es el eslabon de enlace entre la cantera y la molienda de los crudos, su objetivo es el de homogeneización y almacenaje de las materias primas trituradas, basicamente de las calizas, aunque también los materiales arcillosos pueden pre-homogeneizarse, e incluso ambos materiales Las ventajas de una pre-homogeneización son:

En el almacenaje -

Favorece las actividades del yacimiento y a las de la planta, ya que permite que se desconecten los procesos de uno y otra

Suministro más regular de las materias primas.

Mejor programación de operación en el yacimiento

Mejor manejo del material pegajoso, con respecto a los silos

En la pre-homogeneización.-

Homogeneización de las materias primas

Posibilidad de utilizar materias primas de depósitos no homogéneos

Permite la mezcla de varios componentes de materias primas

Extracción selectiva del material en el yacimiento.

Calidad más regular del cemento, como producto final

Amortigua las variaciones de larga duración hasta un período equivalente al doble de la capacidad de la pila.

Amortigua las variaciones de corta duración por lo menos hasta un período equivalente a la cantidad de material recolectado de una capa

#### **d) Materias primas tradicionales <sup>1)</sup>**

Son materias primas que se han utilizado históricamente en la industria cementera y las cuales se caracterizan principalmente por poderse extraer directamente de la cantera o yacimiento. De ellas se obtienen directamente los óxidos necesarios para la elaboración del clínker, así, la cal se obtiene de la descarbonatación de los materiales calizos (Caliza, creta, marga, etc.), mientras que los otros tres óxidos, del calentamiento de materiales arcillosos, como pueden ser arcillas, pizarras, esquistos, caolines, traquita, etc

#### **e) Correctores**

Algunos otros materiales que contienen estos óxidos se adicionan como correctores o modificadores: Arena, bauxita, mineral de hierro, etc. Su principal característica es que tienen un alto porcentaje de alguno de los óxidos principales, por lo que adicionados en pequeñas cantidades nos pueden dar el efecto de corregir la composición química de la

mezcla de las materias primas. También se pueden obtener directamente del yacimiento, pero su costo es más elevado que el de las materias primas tradicionales

#### **f) Materias primas alternas<sup>3</sup>**

Son materiales residuales de procesos industriales que en su composición química, contienen alguno(s) de los óxidos principales en diferentes porcentajes y formas mineralógicas, además de que pueden contener algún(os) metal(es) pesado(s). Algunos ejemplos de residuos industriales factibles de utilizarse como materias primas alternas, en la industria cementera, se muestran en la tabla A1 del anexo

### **1.2.2 La harina cruda**

#### **a) ¿Qué es la harina cruda?**

La harina cruda es la mezcla de los materiales molidos, dosificados y homogeneizados, pero el diseño de la harina cruda comprende también otros factores como lo son las especificaciones del tipo de cemento a producir, el mercado disponible y las instalaciones y o procesos disponibles, etc, por lo que diseñar una harina cruda no solo es dosificar los materiales. En la figura 1.2, página 10, se muestra un diagrama de flujo con las etapas generales que se deben considerar a la hora de realizar un diseño de harina cruda.

La harina cruda está formada por aquellos compuestos que proporcionan los óxidos principales, y proveen poco más del 95% de los óxidos presentes en el clinker. Los materiales se dosifican de acuerdo a su composición química, y de las fases que se deseen en el cemento, por lo que es trascendental tener un control de calidad en la materias primas, desde su explotación hasta su uso en la planta cementera

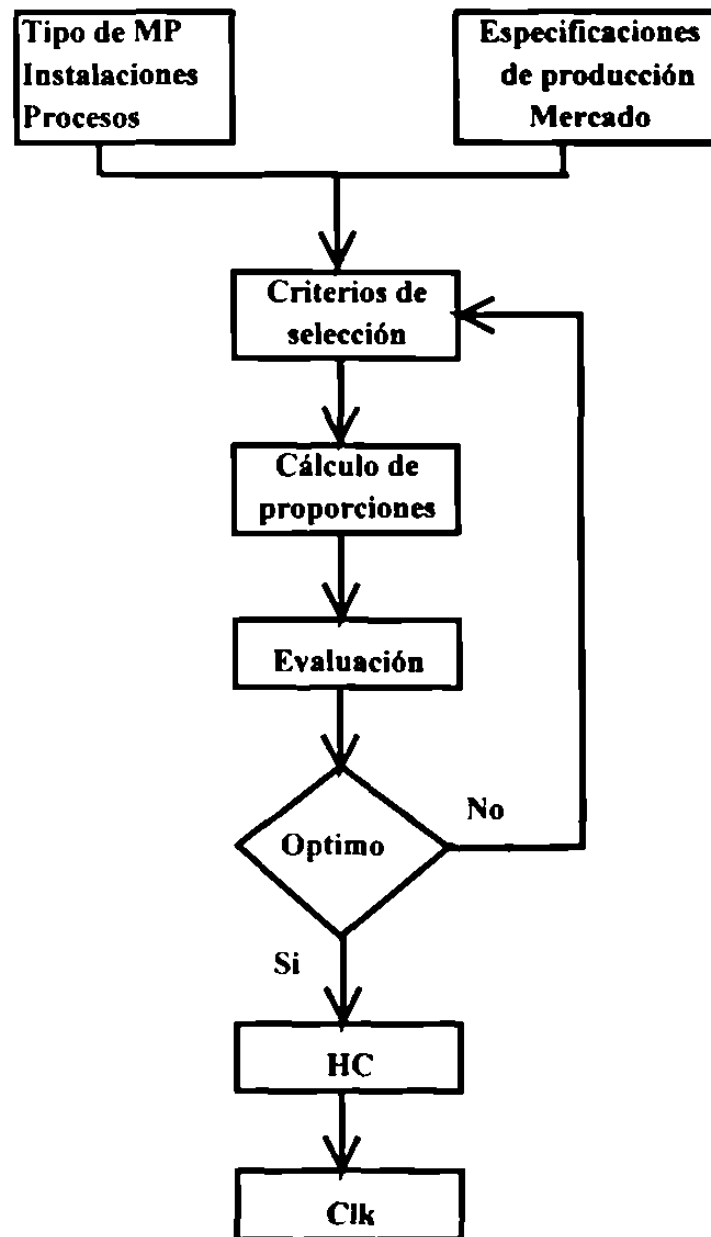


Figura 1 2 Diseño de una harina cruda

**b) Los parámetros de control sobre la harina cruda**

Los parámetros de control de que se dispone para el control de calidad en la elaboración de la harina cruda son el factor de saturación de cal (FSC), el modulo de sílice (MS) y el modulo de alumina (MA), los cuales recibirán el nombre generico de *los modulos*

**El factor de saturación de cal (FSC)** nos da el contenido óptimo de  $CaO$  en la harina cruda, y representa la cantidad de  $CaO$  que puede reaccionar con los otros tres óxidos principales ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $Fe_2O_3$ ) para formar las fases del clinker

Un  $FSC = 1$  nos da la máxima combinación posible y se formarían  $C_3S$ ,  $C_2A$  y  $C_4AF$ . No se presentaría formación de  $C_2S$ .

Para  $FSC > 1$  tendremos un exceso de calcio, teniendo en el clinker  $C_3S$ ,  $C_2A$ ,  $C_4AF$  y  $CaO_{lib}$ . Los efectos de un  $FSC > 1$  son: harina cruda difícil de clinkerizar, expansión por  $CaO_{lib}$ , más  $C_3S$  y mayor resistencia mecánica.

$FSC < 1$  tendríamos una deficiencia de calcio por lo que disminuiría la cantidad de  $C_3S$ , aumentaría el  $C_2S$  y también tendríamos  $C_2A$  y  $C_4AF$ .

Para calcular el valor numérico de  $FSC$  utilizamos la ecuación

$$FSC = \frac{CaO}{2.8 * SiO_2 + 1.18 * Al_2O_3 + 0.65 * Fe_2O_3}$$

**El módulo de sílice (MS)** correlaciona los sólidos y líquidos en la zona de clinkerización y viene dado por la ecuación

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

El valor usual es  $2 < MS < 3$ .

Para  $MS < 2$  algunos de los efectos que se presentan son: la cocción se vuelve más fácil, hay un exceso de fase líquida, el clinker es más duro y disminuyen las resistencias.

Para  $MS > 3$  los efectos son: cocción más difícil, poca fase líquida, cal libre alta, alta resistencia inicial y fraguado lento.

El tercer parámetro de control es el **módulo de alúmina (MA)**, el cual proporciona una idea de la viscosidad de la fase líquida en la zona de clinkerizado y viene dado por la relación

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

El valor usual de *MA* está comprendido entre 1.3 y 2.5.

*MA* < 1.3 nos presenta una fase líquida viscosa y alta resistencia inicial

*MA* > 2.5 hace fluida la fase líquida y da una baja resistencia inicial

### 1.2.3 El clinker y sus fases constituyentes<sup>(4)</sup>

El único producto obtenido en los procesos de la industria del cemento es el clinker, el cual es el producto del sinterizado de la harina cruda. Al proceso de pasar de la harina cruda al clinker se le conoce con el nombre de clinkerizado y es el tratamiento térmico en el cual se realizan las transferencias de masa y calor necesarias para la formación del clinker y presenta la característica de que los óxidos de calcio y silicio sinterizan en la presencia de una fase líquida compuesta por los óxidos de calcio, aluminio y hierro.

Los óxidos principales presentes en la harina cruda se reconcentran después del clinkerizado, por lo que sus valores cambian pero siempre dentro de un rango usual, tabla 1.4. El clinker presenta nuevas fases, de las cuales están las principales resumidas en la tabla 1.5 y cuya reacción de formación se presenta esquemáticamente en la figura 1.3.

*Tabla 1.4 Óxidos principales en el clinker<sup>1</sup>*

Oxido	%
CaO	55-68
SiO <sub>2</sub>	18-23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2- 8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1- 6

Las principales fases del clinker son el silicato tricálcico ( $C_3S$ ), el *beta-silicato dicálcico* ( $\beta-C_2S$ ), el aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) y la fase ferrita, que corresponde a una serie de soluciones sólidas comprendidas entre  $C_2F-C_2A$ .

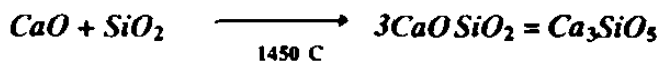
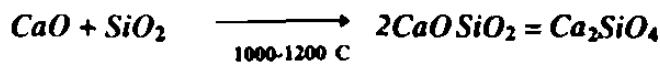
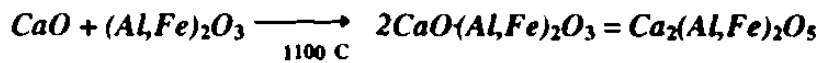
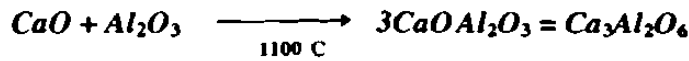


Figura 1.3 Reacciones de formación de las fases principales del clinker

Algunas otras fases minoritarias que se pueden presentar son la cal libre ( $CaO_L$ ), la periclasa ( $MgO$ ) y sulfatos alcalinos ( $K_2SO_4$  y  $Na_2SO_4$ ). Se ha mencionado la presencia de una fase vítrea, lo cual es muy discutible hasta el momento <sup>4)</sup>, por lo que para el presente trabajo se considerará que no existe tal fase

Tabla 1.5 Fases principales presentes en el clinker<sup>41</sup>

Fase	Compuesto químico	Fórmula química	Notación	%
Alita	Silicato tricálcico	$3CaO \cdot SiO_2$	C <sub>3</sub> S	40-70
Belita	Silicato dicálcico	$2CaO \cdot SiO_2$	C <sub>2</sub> S	10-35
Aluminato cálcico	Aluminato tricálcico	$3CaO \cdot Al_2O_3$	C <sub>3</sub> A	0-13
Ferrita	Ferroaluminato tetracálcico	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	C <sub>4</sub> AF	5-14



**a) El silicato tricálcico,  $C_3S^{(4)}$** 

Es la fase mayoritaria de los clinker del cemento Portland y recibe comunmente el nombre de alita, nombre dado por Tornebohm. El  $C_3S$  es el principal responsable del desarrollo de las resistencias, figura A2 del anexo, por lo que lo deseable es tener la mayor cantidad de  $C_3S$ , aun a expensas de las otras fases. Existe una marcada diferencia entre los efectos de las distintas fases que componen el clinker siendo las menos benéficas las fases  $C_2A$  y  $C_4AF$ , sin embargo cabe recordar que estas fases proporcionan el líquido necesario para llevar al cabo la sinterización de los óxidos de calcio y silicio, ya que sin fase líquida la temperatura de sinterización es  $\sim 2070\text{ C}$ , contra  $\sim 1450\text{ C}$  que se manejan usualmente en una planta cementera. El  $C_3S$  puro es triclinico, pero debido a las impurezas presentes en el sistema se puede volver monoclinico o trigonal. El polimorfo triclinico es estable a temperatura ambiente, con respecto a los otros dos polimorfos, la forma monoclinica lo es a temperaturas moderadas y la forma trigonal a altas temperaturas, de aquí que **el  $C_3S$  usual del cemento es de la forma monoclinica**, aunque también se presentan los otros dos polimorfos, pero en menor cantidad.

La alita se descompone por debajo de los  $1275\text{ C}$  en  $C_2S$  y  $CaO$ , siendo esta reacción lenta, por lo que el  $C_3S$  se puede presentar metaestablemente a temperatura ambiente.

Se presenta en el clinker en cristales relativamente grandes y bien definidos, de apariencia pseudo-hexagonal. En ocasiones presentan una estructura a zonas lo cual no es deseable.

El  $C_3S$ , obtenido a partir de óxidos puros, se identifica en una difracción por dos líneas simples a  $1761\text{ \AA}$  ( $2\theta = 51.88$ ) y  $1485\text{ \AA}$  ( $2\theta = 62.50$ ).

**b) El silicato dicálcico,  $C_2S^{(4)}$** 

Puede presentarse en cuatro formas:  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . La forma  $\alpha$  no es hidráulica, la  $\alpha'$  da escasa resistencia mecánica, la  $\beta$  se hidrata a una velocidad que es dependiente del tipo de estabilizador empleado y la  $\gamma$  es inerte.

El  $\beta-C_2S$  es el polimorfo usual en el clinker de cemento Portland. Algunos autores han detectado la presencia de pequeñas cantidades de  $\alpha-C_2S$  mediante microscopía.

Los cristales del  $\beta-C_2S$  son relativamente grandes, pero presentan alotromorfismo o hipidomorfismo, los contornos son suaves y redondeados y suelen presentar estrías debidas a maclado polisintético.

El  $C_2S$  se identifica en una difracción por el par de líneas ubicadas en  $2448 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 36.68^\circ$ ) y  $2403 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 37.40^\circ$ ).

**c) El aluminato tricálcico,  $C_3A^{(4)}$** 

El aluminato tricálcico no presenta modificaciones polimórficas y tiene a los compuestos  $NC_3A_1$  y  $KC_3A$  muy relacionados. Por otra parte se ha visto que el  $SiO_2$  y el  $MgO$  pueden entrar en solución sólida con el  $C_3A$ , lo cual provoca un cambio en los parámetros de red. Se ha reportado una solubilidad del  $MgO$  en el  $C_3A$  hasta de un 2.5%. Visto mediante microscopía óptica se presenta como material intersticial oscuro, del cual existen tres tipos diferentes.

El aluminato cálcico se puede detectar por su línea más intensa a  $270 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 33.16^\circ$ ).

**d) La fase ferrita,  $C_4AF^{(4)}$** 

Esta fase es una solución sólida, que se considera perteneciente a la serie  $C_4F-C_4$ , por lo que puede variar en composición y mostrar estructuras a zonas en un mismo cristal.

Visto mediante microscopía óptica se presenta como material intersticial claro que forma agregados irregulares. Tiene un alto poder de reflexión.

**e) Las ecuaciones de Bogue<sup>(1,4)</sup>**

Por otra parte, los parámetros de control que se utilizan para obtener un buen clinker son, a parte de los módulos ya mencionados para la harina cruda, las ecuaciones de *Bogue*, las cuales relacionan las fases mineralógicas formadas en el clinker con los óxidos principales, y las cuales vienen dadas por:

$$C_3S = 4.071 * CaO - 7.6 * SiO_2 - 6.718 * Al_2O_3 - 1.43 * Fe_2O_3$$

$$C_2S = 2.867 * SiO_2 - 0.754 * C_3S$$

$$C_3A = 2.65 * Al_2O_3 - 1.692 * Fe_2O_3$$

$$C_4AF = 3.043 * Fe_2O_3$$

Las ecuaciones de *Bogue* nos dan un control más fino para el clinker, por lo que son preferibles de usarse a los módulos.

### **1.3 El cemento Portland**

El cemento lo podemos definir como todo aquel material que provoca la unión de cuerpos o materiales sólidos, al pasar de un estado plástico a otro de endurecimiento. Y en particular, el cemento hidráulico se define como polvo mineral que forma con el agua una pasta capaz de adquirir rigidez rápidamente y endurecer progresivamente, tanto al contacto con el agua como con el aire. El cemento Portland es un cemento hidráulico, y para el cual tomaremos la definición dada por la *ASTM*, la cual nos dice que se obtiene de la pulverización del clinker y el cual consiste esencialmente de silicatos cálcicos

anhidros, sin mas adición que una o mas formas de sulfato de calcio (yeso  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) intermezclado.

La clasificación de los cementos Portland<sup>(4)</sup> viene dada en la tabla 1 6, y la cual se basa parcialmente en las fases potenciales calculadas a partir de los óxidos principales y con la ayuda de las ecuaciones de *Bogue*.

*Tabla 1 6 Clasificación de los cementos Portland<sup>5</sup>*

Cemento		Composición potencial					CaO <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	Total
Tipo	Descripción	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> S	C <sub>4</sub> A	C <sub>4</sub> AF	MgO	%	%	%
I	Uso general	45	27	11	8	2.9	0.5	3.1	98
II	Menor calor de hidratación	44	31	5	13	2.5	0.4	2.8	99
III	Rápida resistencia	53	19	11	9	2.0	0.7	4.0	99
IV	Bajo calor de hidratación	28	49	4	12	1.8	0.2	3.2	98
V	Resistente a los sulfatos	38	43	4	9	1.9	0.5	2.7	99

Una clasificación de los cementos hidráulicos, se muestra en la tabla A2 del anexo

## 1.4 Los Aditivos

### 1.4.1 ¿Qué es un aditivo?

Son materiales que, agregados en pequeñas cantidades al clinker u otros materiales del proceso cementero, pueden modificar considerablemente alguno(s) de los parámetros de interés del producto final. Esencialmente, permiten la elaboración de cementos en perfecta concordancia con las especificaciones con que fueron diseñados, reducen los costos y permiten obtener ciertas características que de otra manera serían difíciles de obtener<sup>4</sup>. El mejor ejemplo lo tenemos en los óxidos menores presentes en el clinker, los cuales se habían despreciado históricamente, debido a que se consideraban

impurezas. Sin embargo ya se han encontrado formas de trabajarlos de tal modo que representen un beneficio.

#### **1.4.2 Uso de aditivos en la industria del cemento**

El uso de aditivos en la industria cementera esta muy generalizado en la actualidad, en lo que respecta al proceso en si, se emplean aditivos desde la molienda, como por ejemplo defloculantes para lograr una mejor molienda, en el diseño de la harina cruda, para hacer mas reactivas las mezclas de los materiales y en los cementos, para lograr una mayor activación de las fases presentes, en los silos, para reducir el *pack set*, etc

#### **1.4.3 Los mineralizadores: el clinker mineralizado**

##### **a) ¿Qué es un mineralizador?**

Son adiciones hechas a la harina cruda y que tienen la propiedad de actuar como catalizador de las reacciones en las cuales se forman los silicatos, ya que bajan la temperatura de formacion del  $C_3S$  al momento de la clinkerización y aumentan su velocidad de formacion, con lo que su impacto principal es sobre las  $R_{COMP}$ .

##### **b) La diferencia entre un fundente y un mineralizador**

La diferencia entre un fundente y un mineralizador está en el hecho de que, mientras que los fundentes reducen la temperatura de formación de la fase líquida<sup>4</sup> aceleran la velocidad de reacción, los mineralizadores, además de disminuir la temperatura de fusion, modifican la viscosidad y la tensión superficial, y al mojar la fase solida modifican la morfología de los cristales, lo que se traduce en un cambio en la relación de fases y la actividad hidráulica, ocasionados por los efecto de una solución sólida

##### **c) La fluorita, $CaF_2$ , como mineralizador**

Se tiene ampliamente reportado el uso de la fluorta como mineralizador en la industria del cemento<sup>8 9 3 4 25 26 27 28 29</sup>, teniendose trabajos en el diagrama de fases  $(CaO-SiO_2-CaF_2)$ , y en los efectos del  $CaF_2$  sobre las  $R_{COMP}$  ya sea adicionada sola o con algun

otro compuesto. Por otra parte, tenemos el antecedente de que se han visto favorecidas las  $R_{COMP}$  a 3, 7 y 28 días<sup>7 3 6 -5 26 27</sup>, los efectos sobre las resistencias a la compresión a un día no se tienen bien establecidos, ya que mientras algunos autores reportan efectos favorables<sup>7 16 17</sup>, otros reportan que existe un efecto negativo al disminuir las  $R_{COMP}$  a 1 día<sup>3 6</sup>. Incluso se ha reportado que el uso de la fluorita ha repercutido negativamente en todas las  $R_{COMP}$ <sup>31</sup>

#### **1.4.4 Los activadores: el cemento activado**

Los cementos activados son aquellos cementos a los cuales se les ha adicionado algún material con la finalidad de volverlo más reactivo, al hacer reaccionar los componentes que normalmente no lo hacen, como el  $Ca(OH)_2$  por ejemplo, para que produzcan compuestos relacionados con los silicatos del clinker y así inducir una mayor  $R_{COMP}$ <sup>6</sup>

##### **a) Adiciones activas: Las puzolanas**<sup>1</sup>

Las adiciones activas, mejor conocidas como puzolanas, puede ser definidas como minerales sólidos, generalmente silicatos y aluminio-silicatos que, careciendo de propiedades cementantes y actividad hidráulica por sí solos, son capaces de reaccionar a temperatura ambiente con la cal o el  $Ca(OH)_2$  u otras sales cálcicas en presencia de agua, para dar productos estables e insolubles con propiedades y características similares a los formados durante el fraguado o hidratación del cemento Portland. Su principal característica es la de aumentar la  $R_{COMP}$  a los 7 y 28 días

##### **b) Activadores**

Son materiales cuyos constituyentes principales no son silicatos o aluminio-silicatos, y que tienen, de manera análoga a las puzolanas, la propiedad de reaccionar con las fases del cemento a temperatura ambiente pero, a diferencia de las puzolanas, los activadores pueden llegar a incrementar las resistencias de los cementos a todas las edades. El ejemplo más importante de activadores es la caliza finamente molida

**c) Rellenadores**

Los rellenos (*Fillers*, en inglés) son materiales inertes, que no afectan de manera significativa las propiedades de los cementos, y en algunos casos se utilizan para ahorrar material en el producto final al mezclarlos con el cemento

## **2 Objetivos**

- 2.1** Estudio de los efectos de la variación del factor de saturación de cal y el módulo de sílice sobre el cemento Portland tipo I, mediante un diseño de experimentos factorial del tipo  $2^2$ .
  
- 2.2** Estudio de los efectos del uso de la fluorita como mineralizador del clinker para cemento Portland tipo I, mediante un diseño de experimentos factorial del tipo  $2^3$ .
  
- 2.3** Estudio de los efectos del uso de activadores en el cemento Portland tipo I, sin mineralizador y con mineralizador, mediante el diseño de experimentos factorial del tipo  $2^4$ .



# **3 Desarrollo experimental**

## **3.1 Metodología de la caracterización de los materiales**

**3.1.1 Diseño de los experimentos y calculo de los materiales necesarios**

**3.1.2 Proceso de recepcion y almacenaje de los materiales**

**3.1.3 Preparacion de los materiales**

**a) Secado de las materias primas**

**b) Molienda de los materiales.**

**c) Homogeneización de los materiales**

**d) Analisis de los materiales.**

## **3.2 Diseño y metodología de la caracterización de las harinas crudas**

**3.2.1 Eleccion de los módulos**

**3.2.2 Preparacion de las mezclas para la obtención de las harinas crudas de laboratorio en pequeña escala**

**3.2.3 Calibracion del horno para las quemas a nivel de laboratorio**

**3.2.4 Dosificación del mineralizador**

## **3.3 Obtención y metodología de la caracterización de los clinker de laboratorio**

**3.3.1 Obtencion de los clinker de laboratorio**

**3.3.2 Metodología de la caracterización de los clinker de laboratorio**

## **3.4 Metodología de la caracterización de los clinker industriales**

**3.4.1 Obtención de los clinker industriales**

**3.4.2 Metodología de la caracterización de los clinker industriales**

**3.4.3 Metodología de la ubicación de CaF en los clinker industriales**

## **3.5 Elaboración y metodología de la caracterización de los cementos**

**3.5.1 Elaboración de los cementos**

**3.5.2 Metodología de la caracterización de los cementos**

**3.5.2.1 Pruebas físicas realizadas a los cementos**

**3.5.2.2 Calibracion de los moldecillos para las pruebas de resistencias a la compresión**

### 3.1 Metodología de la caracterización de los materiales

La caracterización de los materiales con los que se trabajó va desde el cálculo de las cantidades necesarias de cada material, hasta la discusión de los análisis químicos y mineralógicos obtenidos. El desarrollo experimental que se siguió para la caracterización de las materias primas se muestra esquemáticamente en la figura 3.1

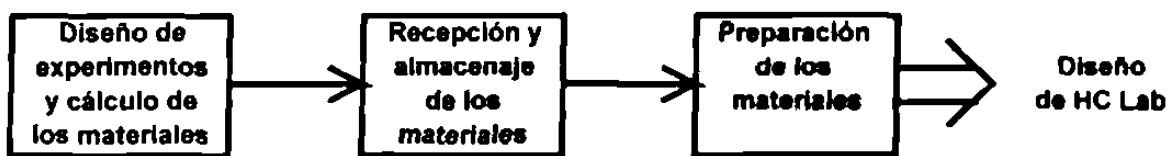


Figura 3.1 Diagrama de flujo para la elaboración de las harinas crudas de Laboratorio

#### 3.1.1 Diseño de los experimentos y cálculo de los materiales necesarios

Para iniciar el desarrollo experimental se decidió realizar a los materiales del presente trabajo las pruebas típicas hechas por el laboratorio central de la Dirección Técnica México, del grupo CEMEX. Así, dependiendo de cada material en específico, se desarrolló una relación de las pruebas necesarias, tanto pruebas físicas como pruebas químicas, así como de la cantidad de todas y cada una de estas, anexo, tablas A5 y A6. Para el cálculo de los materiales que se requirieron, se tomó como referencia inicial los datos reportados por la planta<sup>6</sup> para la harina cruda durante 1997, tabla 3.1

Los materiales utilizados fueron: *Caliza*, *Arcilla*, *Arena* y *Yeso*, como materias primas, *harina cruda industrial*, *clinker industrial* y *cemento industrial* como materiales de la planta, *fluorita* como mineralizador y dos activadores, a los cuales llamaremos activador 1 y activador 2.

*Tabla 3.1 Consignas de la planta en la harina cruda*

Oxido	Prom	Máx.	Min.
SiO <sub>2</sub>	14.61	18.00	13.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.95	4.10	3.80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43.23	43.50	43.00
CaO	1.36	1.48	1.29
MgO	0.52	0.56	0.50
SO <sub>3</sub>	0.19	0.26	0.17
K <sub>2</sub> O	0.26	0.79	0.18
Na <sub>2</sub> O	0.06	0.11	0.01
Suma	63.79	67.17	62.62

Consignas	Prom	Máx.	Min.
FSC	96.81	97.3	96.3
MS	2.76	3.51	2.47
MA	2.93	3.08	2.76
Finura (-200)	77.48	79.4	76.3

Se realizó un diseño de experimentos factorial con cuatro factores el primer factor correspondiente al factor de saturación de cal, FSC, el módulo de sílice, MS, como segundo factor, el tercer factor es el mineralizador y uno de los activadores como cuarto factor. De aquí que se desarrolló un DEX y el cual consta de tres partes la primera que involucra la variación de los módulos y que implica el uso de un diseño factorial 2<sup>2</sup>, la segunda parte que involucra la adición del mineralizador, con un diseño 2<sup>2</sup> y, finalmente, un diseño factorial 2<sup>4</sup>, en el cual intervienen también los activadores, por separado. Los niveles del DEX se denotarán por *nivel 1* y *nivel 2*.

Ya con los materiales y las pruebas definidas se realizó la calendarización del trabajo para tener una estimación del tiempo necesario para desarrollar las pruebas, y también para tener una referencia del avance del trabajo y sus objetivos.

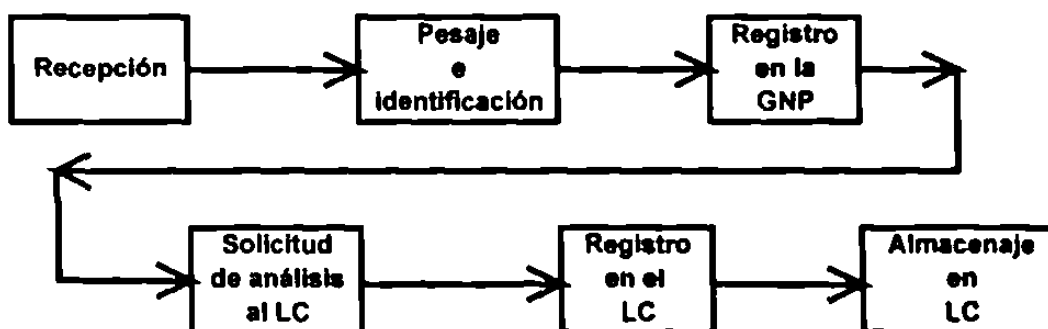
Con la calendarización realizada y con el cálculo de la cantidad de todas y cada una de las pruebas que se efectuarían a los materiales, se llevó la información a la hoja de cálculo "MAR.XLS", figura A3, y la cual determina los proporcionamientos de cada una de las

materias primas que debe hacerse para el diseño de las harinas crudas y para obtener la cantidad de clinker necesario, dicha cantidad se calculo en base a las pruebas y experimentos a realizarse, tablas A5 y A6 del anexo

Una vez hecho el calculo de la cantidad de materiales necesarios se hizo contacto con el personal de laboratorio de la planta para hacer la peticion de los materiales, primero telefonicamente y posteriormente por correo electronico mediante un Lotus Notes, esto con el fin de tener un comprobante fisico de lo que se solicito Hecho esto se espero la llegada de los materiales al laboratorio central

### 3.1.2 Proceso de recepción y almacenaje de los materiales

Al llegar de los materiales al laboratorio central, se siguió una serie de pasos para la recepción de los materiales, así como para su almacenaje, los cuales se resumen en la figura 3.2. El registro en la Gerencia de Nuevos Procesos se realiza mediante la forma *registro de recepción de muestras* y el registro en el laboratorio central mediante la forma *solicitud de servicios analíticos*, ambas proporcionadas por el mismo laboratorio



*Figura 3 2 Diagrama de flujo del proceso de recepcion y almacenaje de los materiales en el laboratorio central*

Los materiales se identificaron mediante la siguiente leyenda

**Proyecto BF-GF-ACT**

**"Material"**

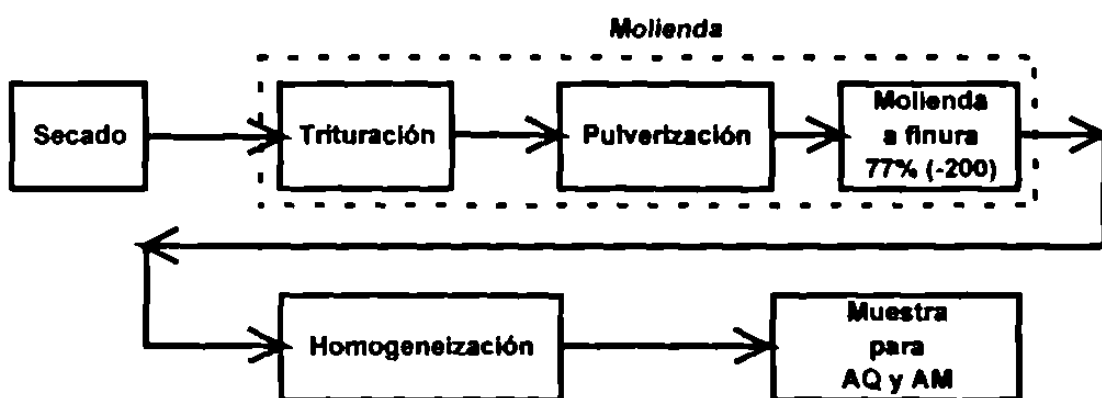
**Sol. 98042**

donde "Material" corresponde al tipo de material en cuestión y "Sol 98042" es el número dado por LC a la solicitud.

### 3.1.3 Preparación de los materiales

Los materiales los clasificamos en dos tipos: materias primas, como aquellos materiales con los que se prepararán las harinas crudas, así como el yeso, su característica física es que se reciben en greña y presentan una cierta humedad, la cual debemos eliminar, y los materiales industriales, que son los trabajados por la planta y que son harina cruda, clinker y cemento, y son materiales obtenidos en alguna de las etapas del proceso cementero.

La preparación de las materias primas abarca desde el secado hasta la molienda de las mismas a la finura deseada, figura 3.3, mientras que a los materiales de la planta sólo se les determina la finura.



*Figura 3.3 Diagrama de flujo de la preparación de los materiales*

**a) Secado de las materias primas**

El trabajo de laboratorio desarrollado durante el presente trabajo se realizó con cálculos en base seca, por lo que se tuvo la necesidad de secar las materias primas. El secado de los materiales se realizó a tres temperaturas diferentes: la arena, la arcilla y la fluorta se secaron a 150 C, en una estufa de laboratorio, debido a que la caliza se maneja en cantidades grandes, se empleó un secador y, finalmente, el yeso fue secado en la estufa a 45 C para evitar una posible transformación. Las condiciones en las que se trabajaron los materiales se muestran en la tabla 3.2.

*Tabla 3.2 Preparación de los materiales*

Material	Secado	T <sub>sec</sub> (°C)	Triturado	% Hum	F <sub>ni</sub>	F <sub>fin</sub>	F (325)
Arena	Si	150	Si	1.93	40.48	78.40	N D
Arcilla	Si	150	Si	18.92	43.58	76.90	N D
Caliza	Si	350	Si	1.93	50.51	77.20	N D
Fluorita	Si	150	Si	0.20	56.78	77.30	N D
Yeso	Si	45	Si	0.30	32.50	100.00	100.00
Activador 1	No	-	No	-	99.80	100.00	100.00
Harina cruda	No	-	No	-	78.10	78.10	N D
Clínker	No	-	Si	-	25.60	25.60	92.80
Cemento	No	-	No	-	95.25	95.25	81.30
Activador 2	No	-	Si	-	65.94	100.00	100.00

T<sub>sec</sub> (°C) = Temperatura de secado en grados Celsius

$$\% \text{Hum} = \text{Porcentaje de humedad en el material} = \frac{W_i - W_f}{H_i} \times 100$$

F<sub>ni</sub> = Finura inicial en malla 200

F<sub>fin</sub> = Finura final en malla 200

F (325) = Finura final en malla 325

**b) Molienda de los materiales**

La molienda de las materias primas constó de tres etapas, en las cuales se fue reduciendo el tamaño de partícula de los materiales, desde el tamaño de piedras hasta la finura requerida, dichas etapas son: trituración, pulverización y la molienda, propiamente dicho.

Antes de proceder a la molienda de los materiales se toma una muestra de 6kg y a esta muestra se le realiza la *prueba de molturabilidad de Bond*, la cual nos da una aproximación de la relación entre la reducción del tamaño de partícula y el gasto energético. En este caso se le practicó la prueba de Bond a la arena, a la arcilla, a la caliza y a la fluorita, así como al clinker industrial. Las materias primas fueron trituradas en un triturador de quijada simple de la Bico Inc. tabla 3.3, sirviéndonos la trituración para disminuir el tamaño de las piedras, además de optimizar el proceso de molienda, al disminuir el tiempo de molienda. Después de la trituración se pulverizaron los materiales, en un pulverizador UA MSD, excepción hecha del yeso y el cual no se pulverizó, debido a que se corre el riesgo de una transformación isomórfica si la temperatura del yeso rebasa los 60 °C, temperatura a la cual ocurre la transformación de di-hidrato a hemihidrato. La pulverización también nos sirve para disminuir el tiempo de residencia de los materiales en el molino, ya que el tamaño de partícula se reduce considerablemente, y así reducimos aún más el gasto energético del molino. Al material pulverizado se le determinó la finura en *malla 200*, siendo este valor el que se tomó como la finura inicial,  $F_{in}$ , en la tabla 3.2. Todas las materias primas, excepto el yeso, se llevaron a una finura de 77% en *malla 200*, siendo el tiempo de molienda diferente para cada material, dependiendo de su dureza, así por ejemplo, la arena fue el material que tomó menor tiempo en su molienda, mientras que la arcilla fue la más tardada de moler. La finura final real,  $F_{fin}$ , que alcanzó cada material también se muestra en la tabla 3.2. De los materiales de la planta solo el clinker se molió, mientras que a la harina cruda y al cemento solo se les determinó la finura en *malla 200*. Tanto para la harina cruda como para el cemento, que ya vienen molidos, la finura inicial fue la misma que la finura final, tabla 3.2. La tabla 3.3 muestra los equipos utilizados en la etapa de preparación de los materiales.

*Tabla 3.3 Equipo utilizado en la preparación de los materiales*

Equipo	Marca	Modelo/Tipo	Serie
Trituradora	Bico Inc	WD64	66665
Estufa	Riessa	HSCF48	HSCFMI
Pulverizador	Bico Inc	UA	MFD
Molino	•	•	•

- Equipo diseñado en LC para estandarizar pruebas de CEMEX

### c) Homogeneización de los materiales

Una vez obtenida la finura final para los materiales, estos fueron homogeneizados en un homogeneizador de trompo, para posteriormente cuartearlos todos y cada uno de ellos, para así obtener una muestra representativa que sirviera para realizar los análisis necesarios.

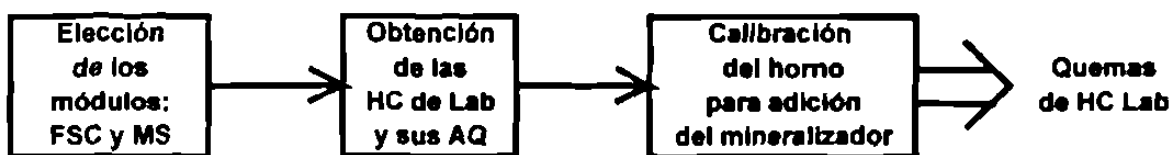
### d) Análisis de los materiales

Los análisis realizados a los materiales fueron análisis físico, análisis mineralógico mediante difracción de rayos-X y análisis químico mediante fluorescencia de rayos-X, para los cuales se tomó una muestra de 200g de los materiales ya preparados. Para el análisis mineralógico se utilizó el difractómetro *Siemens 5000* del Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales Cerámicos, *CIDFMAC*, de la Escuela de Graduados en Ciencias, perteneciente a la Facultad de Ciencias Químicas de la *UANL*. El análisis mineralógico se hace con la finalidad de determinar los compuestos presentes en los materiales. Mientras que los análisis químicos se realizaron en un espectrómetro de rayos-X *Diano XRD 8000*, perteneciente al laboratorio central de la Dirección Técnica México, de *CEMEX*. El análisis químico se utiliza para determinar el porcentaje de todos y cada uno de los óxidos presentes así como de las fases potenciales a ser formadas. Cabe recordar que uno de los puntos importantes para el buen desarrollo de este trabajo lo es el hecho de tener bien cuantificados, así como controlados, los porcentajes de los óxidos en los materiales y evitar salirse del rango reportado por la planta, tabla 3.1, y o la literatura.



**3.2 Diseño y metodología de la caracterización de las harinas crudas**

Una vez preparados los materiales, se procede al diseño de las harinas crudas, tomando como referencia la literatura y las condiciones de operación de la planta para la elección de los módulos: factor de saturación de cal, módulo de sílice y módulo de alumina, mientras que para la tercer variable, se realizó una optimización en el uso del mineralizador. Ya con las tres primeras variables determinadas se procede a las quemas, a nivel laboratorio, de las harinas crudas diseñadas para, ya con los clinker obtenidos, incorporar la cuarta variable, que es el activador. La figura 3 4 muestra el diagrama de flujo del diseño de las harinas crudas



*Figura 3 4 Diagrama de flujo del diseño y caracterización de las harinas crudas*

**3.2.1 Elección de los módulos**

**Factor de Saturación de Cal, FSC:** La primer variable que se manejo fue el factor de saturación de cal, y el cual determina el porcentaje de  $CaO$  capaz de reaccionar con los otros tres óxidos principales, tal como se mencionó en el apartado 1 2 2 b pp 10. El rango típico reportado en literatura para el factor de saturación de cal, de un cemento Portland, esta entre 92 y 98<sup>(4)</sup>, donde el limite superior coincide con el valor reportado por la planta<sup>6</sup>, que es de 98, valores superiores a 98 caen fuera del rango típico reportado para un Portland, y aunque teóricamente valores superiores a 100 deberían provocar una reducción del valor de la cal libre, se ha reportado<sup>4</sup> que este no es el caso, esto debido a las impurezas que pudiera presentar el clinker, por lo que se descarto la posibilidad de un factor de saturación de cal superior a 98, con lo que se tomo a este ultimo como el primer valor para el factor de saturación de cal de este trabajo. Por otra parte, es sabido que una reducción en el factor de saturación de cal implica también una reducción en el consumo

de la energía necesaria para la clinkerización, pero con la consecuencia de una reducción en el porcentaje de  $C_3S$ , y aumento de la cal libre. Aunque se tiene conocimiento, del trabajo de Albats y Shein<sup>3</sup>, en el cual trabajaron con un rango más amplio del factor de saturación, y del cual obtuvieron que entre valores de 95 y 98 para la cal libre, se tiene una variación que no es tan drástica, como para otros intervalos inferiores del factor de saturación, con lo que se decidió tomar a 96 como el segundo valor para trabajar, con lo que se establecieron los valores para la primer variable *Nivel 1* = 98 y *nivel 2* = 96. De donde se obtienen las primeras dos harinas crudas *HCM1* y *HCM2*. HCM hace referencia a una harina cruda de laboratorio.

**Módulo de sílice, MS:** El intervalo de valores de *MS* reportado por la planta está comprendido entre 2.3 y 2.6, teniendo un valor promedio en 2.5, el cual se encuentra justo al centro del intervalo usual, que es de 2 a 3, como se vio en el apartado 1.2.2 b) pp 11. De lo anterior se decidió trabajar con valores cercanos a los límites usuales de *MS*, eligiéndose 2.4 y 2.7 como valores para *MS*, con lo que la segunda variable toma sus valores *Nivel 1* = 2.4 y *Nivel 2* = 2.7, obteniéndose de aquí las cuatro harinas crudas sin mineralizador *HCM11*, *HCM12*, *HCM21* y *HCM22*, donde el primer número corresponde al primer factor, *FSC*, y el segundo al factor dado por *MS*.

**Módulo de alúmina, MA:** Debido a que la planta solo trabajaba con tres materias primas, teóricamente solo se tienen dos grados de libertad, que en nuestro caso son *FSC* y *MS*, con lo que el valor de *MA* quedó libre.

La figura 3.5 muestra el desarrollo experimental en árbol, con la variación de los módulos, que son nuestras dos primeras variables. Mientras que la tabla 3.4 muestra el diseño de experimentos factorial  $2^2$ .

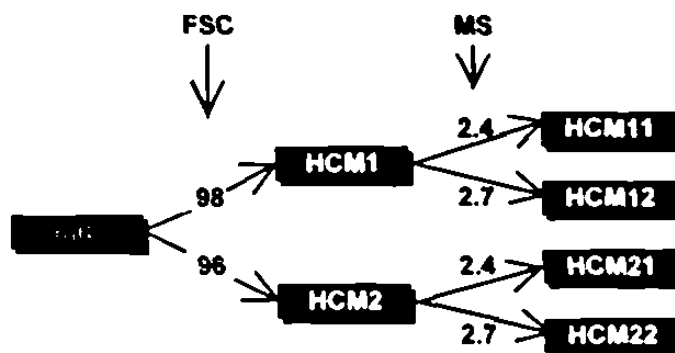


Figura 3 5 Diagrama en árbol del desarrollo experimental hasta la segunda variable

Tabla 3 4 Diseño factorial 2<sup>2</sup>, para la variación de los módulos

Corrida	Efecto factorial		Combinación de tratamientos
	A	B	
1			-1
2	+	-	a
3	-	+	b
4	+	+	ab

### 3.2.2 Preparación de las mezclas para la obtención de las harinas crudas de laboratorio en pequeña escala

Una vez elegidos los módulos con los que se trabajaría con las harinas crudas se realizaron diseños teóricos en base a los análisis químicos de las materias primas, y con la ayuda de la hoja de cálculo *MEZMAT.XLS* anexo, figura A4. Dicha hoja de cálculo determina los proporcionamientos necesarios de las materias primas para la obtención de las harinas crudas, en base a los módulos que deseamos tener en el clinker.

Se hicieron proporcionamientos para preparar 100g de c/u de las cuatro harinas crudas sin mineralizador y se homogeneizaron. Posteriormente se realizaron análisis químicos para asegurarnos de haber obtenido las harinas crudas que deseábamos.

**3.2.3 Calibración del horno para las quemas a nivel de laboratorio**

Debido a que el horno empleado en la quema de las harinas crudas de laboratorio no es un sistema cerrado, se tuvo la necesidad de calibrar el porcentaje de volatilización del mineralizador en este. Esto con la finalidad de tener plenamente establecido el porcentaje de mineralizador que se debería de adicionar, para obtener el porcentaje deseado en el clinker. La calibración consistió en la quema de una serie de nueve muestras con diferente dosificación del mineralizador para c/u de la harinas crudas de laboratorio, teniéndose entonces cuatro series de harinas crudas con diferentes porcentajes de mineralizador adicionado, además de una quinta serie hecha a partir de harina cruda industrial, la cual se tomó como referencia. Las cinco series de harinas crudas se quemaron bajo las mismas condiciones, tabla 3 5

*Tabla 3 5 Curva de clinkerizado utilizada en las quemas de las harinas crudas de laboratorio*

<b>Etapa</b>	<b>Parámetros</b>
Temperatura inicial	100 C
Rampa de calentamiento	3 C/min
Isoterma de clinkerizado	1450°C durante 2hr
Rampa de enfriamiento	10°C/min
Temperatura final	100 C

**3.2.4 Dosificación del mineralizador**

A la par con el hecho de tener que calibrar el horno, se optimizó el proporcionamiento del mineralizador, realizándose adiciones en varios porcentajes, que variaron desde 0° hasta 0 8° del mineralizador. en aumentos de 0 1°. que son las series del apartado anterior. A las cinco series se les determinó primero el porcentaje de CaF presente, mediante el metodo de ion selectivo, de donde se obtuvo la curva de calibración del horno y tener así una estandarización de la volatilización del mineralizador. Además se determinó también los valores de  $CaO_n$ , para optimizar el efecto del mineralizador sobre las muestras, obteniéndose los valores de la tercer variable,  $\alpha CaF$  Nivel 1 = 0 06°  $\alpha CaF_2$  y Nivel 2 = 0 45°  $\alpha CaF_2$ . Con esto quedaron establecidos los niveles de las tres primeras variables de entrada para nuestros experimentos FSC MS y  $\alpha CaF$ . De lo anterior se obtienen las

harinas HCMijk, con lo que DEX es ahora factorial de la forma  $2^3$ , y queda de la siguiente manera:

Tabla 3 6 Diseño factorial  $2^3$  para el uso del mineralizador

Corrida	Efecto factorial			Combinación de tratamientos
	A	B	C	
1	-	-	-	-1
2	+	-	-	a
3	-	+	-	b
4	+	+	-	ab
5	-	-	+	c
6	+	-	+	ac
7	-	+	+	bc
8	+	+	+	abc

El diagrama en árbol, figura 3.6, muestra el desarrollo experimental hasta la tercer variable.

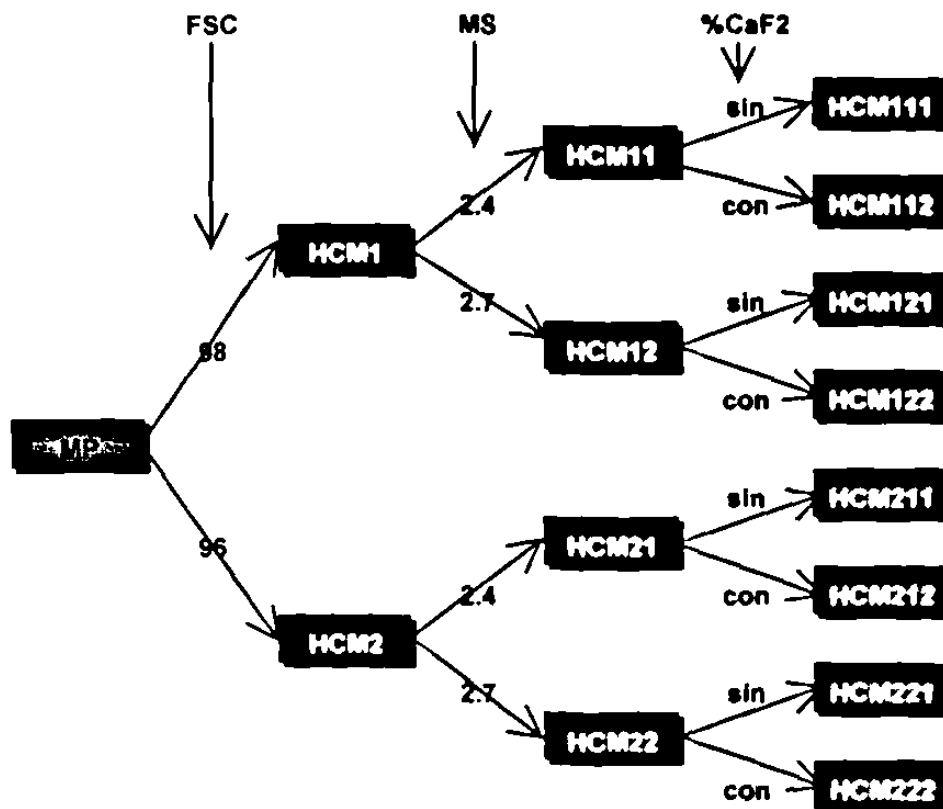


Figura 3 6 Diagrama en árbol del desarrollo experimental hasta la tercera variable

**3.3 Obtención y metodología de la caracterización de los clínkeres de laboratorio**

Como parte trascendental de nuestro trabajo se estableció realizar una comparación entre los efectos de los aditivos empleados en los clínkeres a nivel laboratorio, con los efectos de los mismos sobre los materiales de una prueba industrial, con lo que se dividieron los clínkeres con los que se trabajaría en dos grupos, los clínkeres de laboratorio, que son los obtenidos a partir de las quemas de laboratorio, apartado 3.2, y los clínkeres industriales, que son muestras obtenidas a partir de la prueba industrial y los cuales también fueron caracterizados y llevados a cemento.

**3.3.1 Obtención de los clínkeres de Laboratorio**

Los *Cikijk* se obtuvieron quemando las HCMijk en el horno de laboratorio, Figura 3.7, con la curva de clinkerizado establecida anteriormente, tabla 3.5, y a partir de las harinas crudas generadas en el apartado 3.2

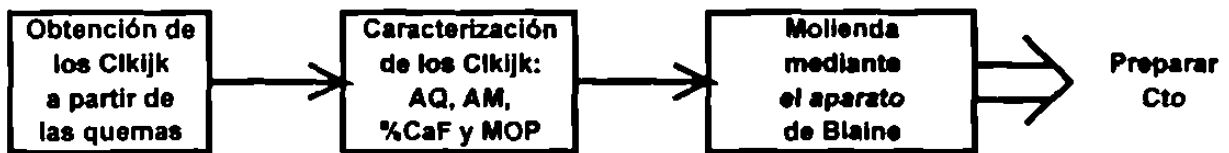


Figura 3.7 Caracterización de los clínkeres de laboratorio

Con todo lo anterior se obtienen los ocho clínkeres de laboratorio, los cuales se denotaron como: *CikM111*, *CikM112*, *CikM121*, *CikM122*, *CikM211*, *CikM212*, *CikM221* y *CikM222*, y cuya nomenclatura proviene de la utilizada en las harinas crudas

**3.3.2 Metodología de la caracterización de los clínkeres de laboratorio.**

La caracterización de los clínkeres de laboratorio consistió en a) análisis mineralógico, para monitorear la posible aparición de fases nuevas al contener mineralizador los clínkeres, b) análisis químico, para monitorear el comportamiento de las consignas, FSC y

MS y c)  $\%CaF_2$ , para evaluar si se obtuvo el  $\%CaF_2$  esperado, en base al porcentaje de volatilización del  $CaF_2$  en el horno

### **3.4 Obtención y metodología de la caracterización de los clínkeres industriales**

#### **3.4.1 Obtención de los clínkeres industriales**

Los clínkeres industriales fueron obtenidos de una prueba industrial realizada en la planta, estos fueron una muestra de clinker compuesto sin el mineralizador, a la cual se llamo *ClkCSF*, y una muestra de clinker compuesto con el mineralizador, llamada *ClkCCF*. Además de 10 muestras horarias con diferentes porcentajes del mineralizador y que conforman la serie *ClkP* *ClkP1* *ClkP2* *ClkP3* *ClkP4* *ClkP5* *ClkP6* *ClkP7* *ClkP8* *ClkP9* y *ClkP10*

#### **3.4.2 Metodología de la caracterización de los clínkeres industriales**

Los análisis realizados a los clínkeres compósitos fueron análisis químico, análisis mineralógico y  $\%CaF_2$ , siendo molidos contraladamente mediante el aparato de *Blaine* y llevados a un valor *Blaine* de  $3500 \pm 100$ .

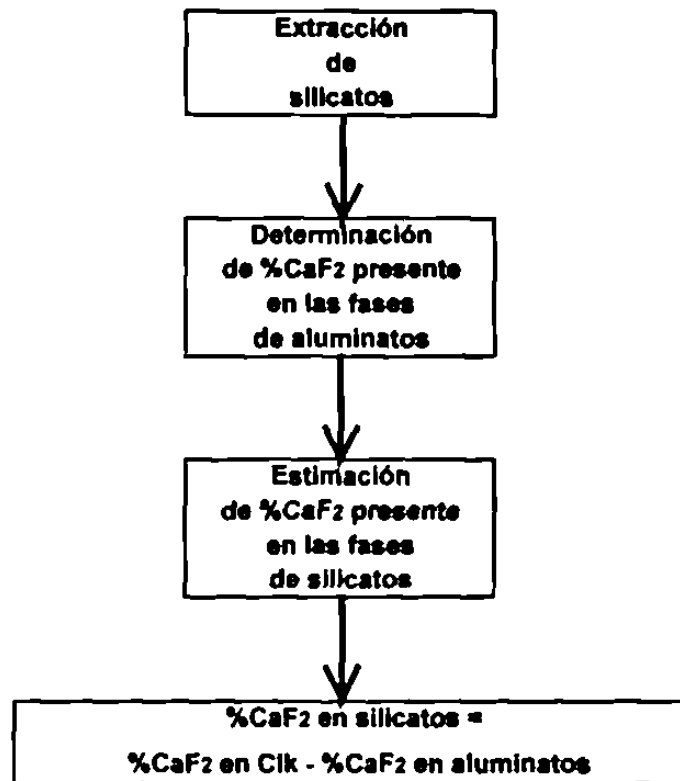
Por su parte, a la serie *ClkP* se les practicó además de los análisis químico, mineralógico y  $\%CaF_2$ , extracciones selectivas de silicatos, con determinación de  $\%$  de fases presentes

#### **3.4.3 Metodología de la ubicación de $CaF_2$ en los clínkeres industriales**

Para determinar la ubicación del fluoruro de calcio se realiza una extracción selectiva de silicatos, partiendo de la suposición de que el clinker está constituido solamente por las cuatro fases mayoritarias,  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_4A$  y  $C_4AF$ , agrupándose en dos partes

los silicatos  $C_2S$  y  $C_3S$ , y los aluminatos  $C_2A$  y  $C_4AF$ . Con lo que al eliminar los silicatos, quedan los aluminatos como residuos.

Debido a que se reporta en la literatura la aparición de la fase  $C_2A \cdot CaF_2$ , a los aluminatos se les realiza un análisis mineralógico para verificar si se formó dicha fase. Con lo anterior, y con la ayuda de la ecuación 3.1, se determinan los porcentajes, en peso, de los silicatos y los aluminatos. A los aluminatos se les realiza una determinación del  $\%CaF_2$  y, mediante las ecuaciones 3.2 y 3.3, se obtiene el  $\%CaF_2$  real presente en los aluminatos y para estimar el  $\%CaF_2$  en los silicatos.



*Figura 3.8 Determinación de la ubicación de  $CaF_2$  en los clinker puntuales de la serie ClkP*



$$W_{CLK} = W_{silicatos} + W_{aluminatos} \quad (31)$$

$$\%CaF_2_{CLK} = \%CaF_2_{Silicatos} + \%CaF_{Aluminatos} \quad (32)$$

$$\%CaF_2_{en\ silicatos} = W_{Silicatos} \cdot \%CaF_2_{Silicatos} \quad (33)$$

### 3.5 Elaboración y metodología de la caracterización de los cementos

#### 3.5.1 Elaboración de los cementos

El clinker producido por la planta tiene más SO<sub>3</sub> que el clinker de laboratorio, esto debido a que el horno rotatorio de la planta trabaja con combustóleo, el cual aporta SO<sub>3</sub> al clinker, mientras que el clinker de laboratorio, al ser quemado en un horno estático que utiliza resistencias electricas, no tiene fuentes de SO<sub>3</sub>. Para intentar compensar lo anterior, y que tanto los cementos de la planta, como los de laboratorio contengan el mismo porcentaje de SO<sub>3</sub>, se toma al yeso como aportador del SO<sub>3</sub> de los cementos de laboratorio y se mezclan clinker más yeso en la proporción adecuada para que los cementos se igualen en porcentaje de SO<sub>3</sub>. A los clinker molidos, tanto de laboratorio como industriales, se les mezclo con yeso y se homogeneizaron las mezclas para obtener los cementos sin activador. Se cuartearon al 33 o c/u, para adicionarles los dos activadores 1 y 2, por separado, figura 3 9, y así completar los 4 niveles del DFV, como se muestra en la tabla 3 7, y las 24 muestras de cemento del DFV

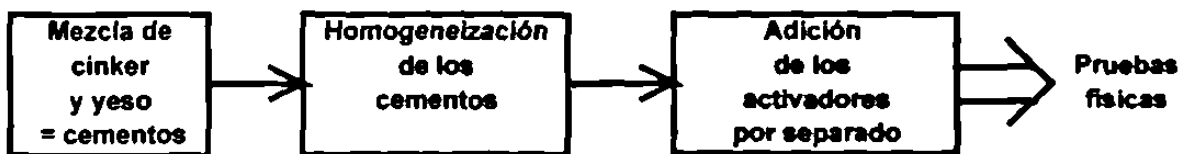


Figura 3 9 Preparacion de los cementos

*Tabla 3 7 Diseño factorial 2<sup>4</sup> para el uso de los activadores*

Corrida	Efecto factorial				Combinación de tratamientos
	A	B	C	D	
1	-	-	-	-	1
2	+	-	-	-	a
3	-	+	-	-	b
4	+	+	-	-	ab
5	-	-	+	-	c
6	+	-	+	-	ac
7	-	+	+	-	bc
8	+	-	+	-	abc
9	-	-	-	+	d
10	+	-	-	+	ad
11	-	+	-	+	bd
12	+	+	-	+	abd
13	-	-	+	+	cd
14	+	-	+	+	acd
15	-	+	+	+	bcd
16	+	+	+	+	abcd

**3.5.2 Metodología de la caracterización de los cementos**

Para las pruebas físicas realizadas a los cementos fueron resistencia a la compresión para cementos mezclados y tiempo de fraguado Vicat , tomándose como referencia las normas ASTM correspondientes, pero modificando las cantidades necesarias, esto debido a que se trabajó con cantidades limitadas de material, habiéndose recurrido al diseño y uso de moldes de dimensiones menores a las especificadas en las normas

**3.5.2.1 Pruebas físicas realizadas a los cementos**

Como ya se mencionó en el apartado 3 2 3, las quemas para la obtención de los clinkeres fueron hechas en el horno de laboratorio, y el cual presentó la problemática de tener poco volumen interior, por lo que no se pudo obtener la cantidad de clinker necesario para realizar las pruebas físicas estandar, las cuales requieren de un mínimo de 5kg de muestra, mientras que en el horno de laboratorio se obtienen solo 1 5kg De esto se tuvo

la necesidad de modificar los procedimientos *ASTM* de las pruebas, incluyéndose en estos procedimientos los cementos obtenidos con clinker industrial. La modificación consistió en realizar las pruebas en moldes de dimensiones tales que se pudiesen realizar las pruebas físicas con la cantidad de cemento que se obtuvo en el laboratorio. Las pruebas físicas que se realizaron a los cementos hechos a partir de clinker industrial fueron resistencia a la compresión a 1, 3, 7 y 28 días, fluidez, consistencia normal y tiempo de fraguado, mientras que a los cementos hechos a partir de clinker de laboratorio se les realizó resistencias a la compresión y fluidez. Los procedimientos modificados son los de las normas *ASTM C-109*, *C-191* y *C-305*, El punto importante fue el de trabajar con moldes fuera de la norma *C-109* de *ASTM*, pero que se adaptaran a las necesidades que se presentaron ese momento, pero basándose en la norma mencionada.

### **3.5.2.2 Calibración de los moldecillos para las pruebas de resistencias a la compresión**

Aunque los moldecillos que se diseñaron están fuera de norma, tienen la característica de estar escalados a los que contempla la norma, y con un volumen tal que se pudiera trabajar con la cantidad de clinker que se obtendría del horno de laboratorio. La principal característica de los moldecillos es la reducción de las dimensiones de los cubos a la mitad, es decir, de 2' a 1' por lo que el volumen se redujo a un octavo de su valor normativo. El diseño de los moldecillos se muestra en el anexo, tabla A5 y figura A5.

Ya diseñados y fabricados los moldecillos, se tuvo la necesidad de calibrarlos con respecto a los moldes de la norma, tabla A6, y que son con los que trabaja el *IC*. Esto con la finalidad de obtener resultados estandarizados, si no con la norma, al menos si de una forma experimental adecuada.

# 4 Resultados

## 4.1 Caracterización de los materiales.

4.1.1 Caracterización de los materiales de la planta.

4.1.2 Caracterización de los aditivos

## 4.2 Caracterización de los clínkeres de laboratorio.

4.2.1 Caracterización de los clínkeres de laboratorio en pequeña escala

4.2.2 Evaluación de la fluorita como fundente en la clinkerización de las harinas crudas de laboratorio en pequeña escala

4.2.3 Calibración del horno para la volatilización de la fluorita

4.2.4 Evaluación de la fluorita como mineralizante en la clinkerización de las harinas crudas de laboratorio en pequeña escala

4.2.5 Cálculo del porcentaje de mineralizador a ser adicionado a las harinas crudas de laboratorio.

4.2.6 Elaboración de los clínkeres de laboratorio en mediana escala

4.2.7 Dosificación de las harinas crudas de laboratorio en mediana escala

4.2.8 El análisis químico óxidos presentes en las harinas crudas de laboratorio en mediana escala.

4.2.9 Caracterización de los clínkeres de laboratorio en mediana escala

4.2.10 El análisis químico óxidos presentes en los clínkeres de laboratorio en mediana escala

4.2.11 Difracciones de rayos-X fases formadas en los clínkeres de laboratorio en mediana escala.

4.2.12 ¿Y... donde quedo la fluorita

4.2.13 Molhenda de los clínkeres de laboratorio en mediana escala, controlada mediante el aparato de Blaine

## 4.3 Caracterización de los clínkeres industriales.

4.3.1 Caracterización de los clínkeres industriales de la serie C1kP

4.3.2 Y... ¿Donde quedo la fluorita?

**4.3.3** Caracterización de los clinkerés compósitos.

**4.3.4** Molienda de los clinkerés industriales, controlada mediante el aparato de Blaine.

**4.4** Caracterización de los cementos.

**4.4.1** Diseño y elaboración de los cementos industriales con activador.

**4.4.2** Resistencia a la compresión de los cementos industriales

**4.4.3** Efecto de los aditivos sobre el cemento industrial

# 5 Conclusiones

**5.1** Acerca de la fluorita como mineralizador

**5.2** Acerca de los polvos del electro-filtro como activador

**5.3** Acerca de la caliza *Nyco* como activador

### **5.1 Acerca de la fluorita como mineralizador**

Dentro de las condiciones experimentales de este trabajo, la fluorita presentó características de mineralizador, viéndose esto reflejado en el hecho de que se presentó un corrimiento de los patrones de difracción de todos los clínkeres mineralizados, en algunos más acentuado que en otros, y sin provocar modificaciones en las fases del clínker, a excepción hecha de sus intensidades. Lo cual hace pensar que se provocó la aparición de solución sólida de  $C_2S$  y  $CaF_2$ , de acuerdo con los diagramas de fases presentados por Mukerji<sup>(2)</sup> y Hillert<sup>(3)</sup>, por separado. Todo esto repercute en la disminución de la resistencia a 1 día del cemento mineralizado, pero al aumento de las resistencias a 3, 7 y 28 días.

### **5.2 Acerca del activador 1**

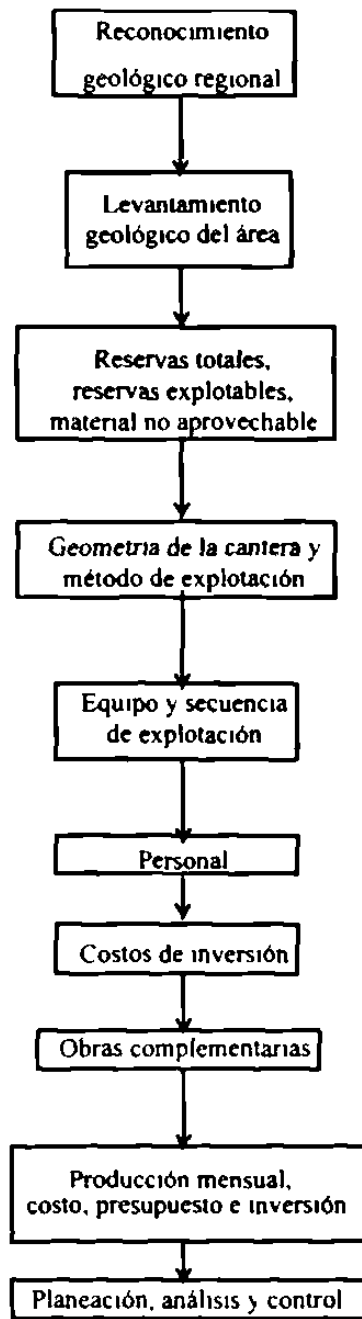
En los tres porcentajes del activador 1 utilizados se presenta un poder activador, aunque con diferentes características ya que, para un 5% adicionado en cemento, se comporta totalmente como un activador, tanto en cemento no mineralizado como en cemento mineralizado, para un 10% de adición disminuye las resistencias a 1 día, pero iguala a las del cemento sin el activador a 3 días para, finalmente, después de los 7 días superar las resistencias del cemento sin activador. Por último, en un porcentaje del 15% de activador se tienen resistencias menores para 1, 3 y 7 días, pero a 28 días alcanza resistencias comparables a las del cemento sin activador, por lo que en este porcentaje podría ser estudiado para emplearse como relleno (*filler*) en vez de activador.

### **5.3 Acerca del activador 2**

Aunque para el activador 2 solo se tuvieron resultados para 1, 3 y 7 días, en todos estos su efecto es el de disminuir las resistencias hasta en más de un 10% con respecto a las del cemento sin activador, por lo que se infiere que no es un buen activador. Salvo los resultados que arrojen las resistencias a 28 días, es difícil utilizarlo como activador o como relleno.

*Anexo*





**Figura A1** Carta de flujo para la explotación de una cantera o yacimiento

Tabla A1 Residuos factibles de utilizarse en la industria cementera

Industria	Residuo	Oxido que aporta
Fundición	Arenas de fundición	SiO <sub>2</sub>
	Arenas de moldeo	SiO <sub>2</sub>
	Pedacera de corazones	SiO <sub>2</sub>
	Ceniza de horno	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Escoria	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Automotriz	Arenas de corazones	SiO <sub>2</sub>
	Arenas de moldeo	SiO <sub>2</sub>
	Limadura de fierro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Metalúrgica	Escoria	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Cascarilla de laminación	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Polvos de horno de arco eléctrico	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Finos de material	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cerámica	Moldes de yeso	CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O
Tratamiento de aguas	Lodos de tratamiento	CaO
Fundición de aluminio	Escorias de aluminio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Manufactura de aluminio	Rebabas de aluminio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Refractarios	Polvos de desperdicio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Anodizadores	Lodos de anodizado	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Refinación del petróleo	Catalizadores agotados	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

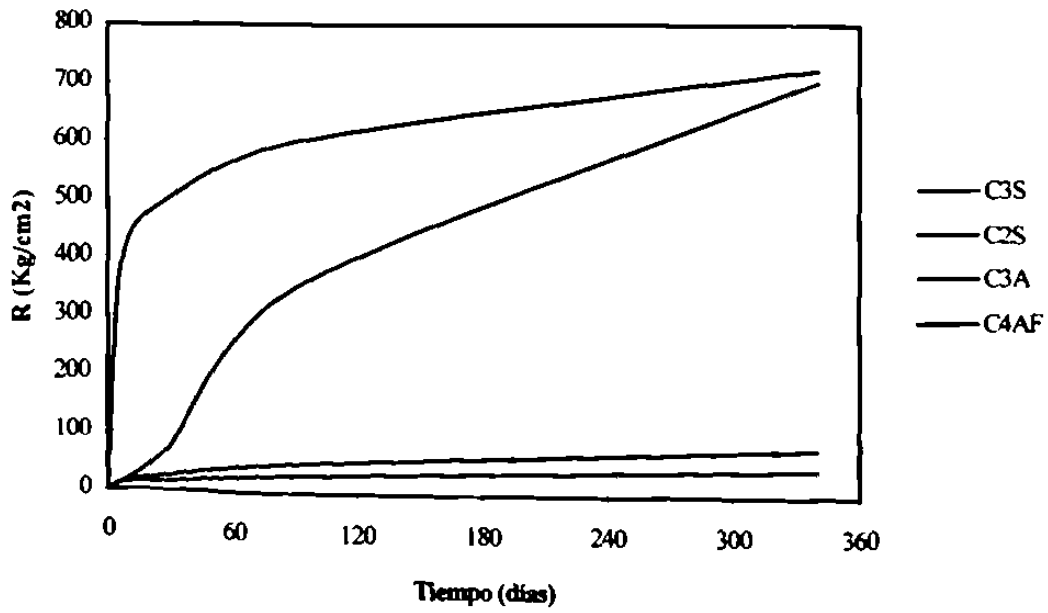


Figura A2 Resistencias a la compresión contra tiempo de fraguado, de las fases principales del clinker  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  y  $C_4AF$

Tabla A2 Clasificación de los cementos hidráulicos

<b>Cementos hidráulicos</b>	<b>Portland</b>	Tipo I		
		Tipo II		
		Tipo III		
		Tipo IV		
		Tipo V		
	<b>Mezclados</b>	Con adiciones activas		Portland puzolánico
				Portland de cenizas
				Portland de escoria
				De escoria
		Con adiciones inertes		Plástico
				Con adiciones de caliza
	<b>Especiales</b>	Para pozos petroleros		
		Expansivos		
		Impermeabilizados		
		De fraguado regulado		
Con adiciones				

Tabla A.3 Relación de pruebas físicas realizadas a los cementos trabajados tanto de laboratorio como industriales

Muestra	CN	TF(Vicat)	FF(Pasta)	Finura	Blanc	Densidad	R(UMF)	Otros
CSF	1	1	1	1	1	1	1	
Cto1	1	1	1	1	1		1	
Cto2	1	1	1	1	1		1	
Cto3	1	1	1	1	1		1	
Cto4	1	1	1	1	1		1	
Cto5	1	1	1	1	1		1	
Cto6	1	1	1	1	1		1	
Cto7	1	1	1	1	1		1	
Cto8	1		1	1			1	
Cto9	1		1	1			1	
Cto10	1		1	1			1	
Cto11	1		1	1			1	
Cto12	1		1	1			1	
Cto13	1		1	1			1	
Cto14	1		1	1			1	
Cto15	1		1	1			1	
Cto16	1		1	1			1	
CCF	1	1	1	1	1	1	1	
Cto18	1	1	1	1	1		1	
Cto19	1	1	1	1	1		1	
Cto20	1	1	1	1	1		1	
Cto21	1	1	1	1	1		1	
Cto22	1	1	1	1	1		1	
Cto23	1	1	1	1	1		1	
Cto24	1		1	1			1	
Cto25	1		1	1			1	
Cto26	1		1	1			1	
Cto27	1		1	1			1	
Cto28	1		1	1			1	
Cto29	1		1	1			1	
Cto30	1		1	1			1	
Cto31	1		1	1			1	
Cto32	1		1	1			1	
Cto33	1		1	1			1	
Suma	34	15	34	34	15	2	34	0

Tabla A.4 Relación de pruebas químicas realizadas a los materiales trabajados

Pruebas Químicas

Muestra	F	Ps1 950°C	Ps1 1200°C	PV	PP	FRN	Qwmm	Cs	DRN	Est	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Alcali	SO <sub>2</sub>	MOP	DIP
Cabra	1	2			2	2			2						
Areca	1	2	2	2		2			2			1	1		
Acolla	1	2	2	2		2			2			1	1		
Harina cruda	1	2	2	2	2	2	2					1	1		
Clinker	1	2			2	2		1	1	1				1	
Cemento	1	2			2	2	2	1	1	1	2				1
HCSEM1	1	2	2	2	2	2	2					1	1		
HCSEM2	1	2	2	2	2	2	2					1	1		
HCSEM3	1	2	2	2	2	2	2					1	1		
HCSEM4	1	2	2	2	2	2	2					1	1		
HCM111	1	2	2	2	2	2	2					1	1		
HCM112	1	2	2	2	2	2	2					1	1		
HCM121	1	2	2	2	2	2	2					1	1		
HCM122	1	2	2	2	2	2	2					1	1		
HCM211	1	2	2	2	2	2	2					1	1		
HCM212	1	2	2	2	2	2	2					1	1		
HCM221	1	2	2	2	2	2	2					1	1		
HCM222	1	2	2	2	2	2	2					1	1		
CKM111	1	2			2	2		1	1	1				1	
CKM112	1	2			2	2		1	1	1				1	
CKM121	1	2			2	2		1	1	1				1	
CKM122	1	2			2	2		1	1	1				1	
CKM211	1	2			2	2		1	1	1				1	
CKM212	1	2			2	2		1	1	1				1	
CKM221	1	2			2	2		1	1	1				1	
CKM222	1	2			2	2		1	1	1				1	
CTOM1	1	2			2	2		1	1	1	1	1		1	
CTOM2	1	2			2	2		1	1	1	1	1		1	
CTOM3	1	2			2	2		1	1	1	1	1		1	
CTOM4	1	2			2	2		1	1	1	1	1		1	
CTOM5	1	2			2	2		1	1	1	1	1		1	
CTOM6	1	2			2	2		1	1	1	1	1		1	
CTOM7	1	2			2	2		1	1	1	1	1		1	
CTOM8	1	2			2	2		1	1	1	1	1		1	
CTOM9	1	2			2	2		1	1	1	1	1		1	
CTOM10	1	2			2	2		1	1	1	1	1		1	
CTOM11	1	2			2	2		1	1	1	1	1		1	
CTOM12	1	2			2	2		1	1	1	1	1		1	
CTOM13	1	2			2	2		1	1	1	1	1		1	
CTOM14	1	2			2	2		1	1	1	1	1		1	
CTOM15	1	2			2	2		1	1	1	1	1		1	
CTOM16	1	2			2	2		1	1	1	1	1		1	
SUMAS	47	85	30	30	81	85	26	26	33	26	17	21	15	9	17

Preparacion de Harinas Crudas para clinkertizar

**HC Industrial Laboratorio pastillas**

grs de clinker a producir [redacted] grs

grs de HC necesarios [redacted] grs

Numero de Experimentos a nivel laboratorio [redacted]

Cantidad de HC necesaria sub TOTAL ( grms) [redacted] grs

**HC Industrial Laboratorio Batch**

Kgs de clinkera a producir [redacted] Kgs

Kgs de HC necesarios [redacted] Kgs

Numero de Experimentos a nivel Batch [redacted]

Cantidad de HC necesaria sub TOTAL ( grms) [redacted] Kgs

**Gran TOTAL** [redacted] Kgs

**HC Industrial Batch**

Kg de clinkera a producir [redacted]

Kg de HC necesarios [redacted]

Numero de Experimentos a nivel Batch [redacted]

Cantidad de HC necesaria TOTAL ( Kg) [redacted]

Cantidad ( Kgs) de HC Industrial Actual [redacted]

Cantidad TOTAL de HC INDUSTRIAL [redacted] Kgs

Materias Primas para preparar HC LAB

**DOSIFICACIONES**

Material	%
▼	85.6
▼	13.25
▼	1.1
▼	0

Proporcionamiento en Kgs.

Arcilla	13.4
M. de Hierro	1.1
	0.0
<b>TOTAL</b>	<b>14.5</b>

**TOTALES DE HARINAS CRUDA Y FLUORITA**

TOTAL HC a preparar [redacted] Kgs

Porcentaje de Fluorita a utilizar [redacted] %

Cantidad de Fluorita a utilizar [redacted] Kgs

TOTAL DE ESTOS MATERIALES		
105.6	Kilos	Clinker
32.4	Kilos	Arcilla
20.1	Kilos	M. de Hierro

Figura A3 Hoja de calculo MAR XLS

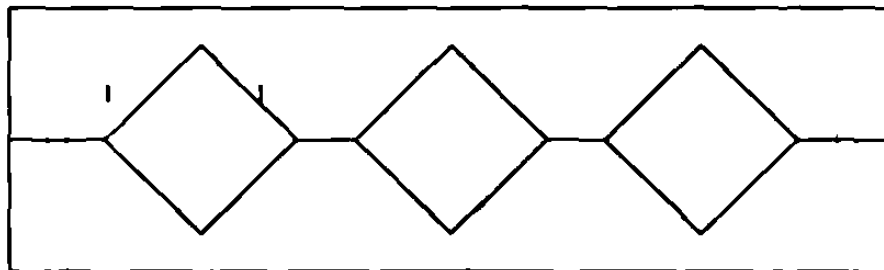
CEMEX MEXICO		DIRECCION TECNICA MEXICO GERENCIA DE PROCESOS					
PROGRAMA PARA EL CALCULO DE HARINAS CRUDAS							
Planta	M	Clinker	Y1	Fecha	15/01/99		
				Lugar	Monterrey N.L. Mex.		
1. Seleccione el número de materias primas para control del crudo (1-4)					3		
2. Seleccione número de materias primas adicionales de proporcionamiento establecido por el usuario (1-3)					0		
3. Seleccione número de combustibles y/o adiciones calcinadas de proporcionamiento establecido por el usuario (1-3)					0		
4. Introduzca la composición química de los materiales así como su costo en la hoja de Costos de los Materiales							
	Materias Primas para el Control de Crudo			Materias Primas Adicionales		Adiciones y/o Combustibles	
Intercambiar Materiales							
Parámetro	Arena	Arcilla	Caliza				
SiO <sub>2</sub>	78.82	40.91	2.33				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.02	29.86	1.38				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.03	11.71	0.48				
CaO	0.48	2.22	82.84				
MgO	0.81	0.73	0.78				
SO <sub>2</sub>	0.18	0.00	0.12				
Na <sub>2</sub> O	0.12	0.13	0.08				
K <sub>2</sub> O	0.00	0.88	0.08				
TiO <sub>2</sub>	0.68	1.14	0.00				
F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.06	0.00				
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	0.23	0.00				
P Ign.	4.38	16.14	42.21				
Cl							
SUMA	101.01	102.01	99.91	0.00	0.00	0.00	0.00
5. Proporcionamientos de Materias Primas Adicionales				0.00	0.00		
6.1. Proporción de combustible y/o adición calcinada respecto al clinker producido en %				1.00	1.00	1.00	
6.2. Contenido de cenizas en % masa de las adiciones y/o combustibles				60.00	100.00	4.00	
6.3. Absorción de las cenizas de la adición y/o combustible en el clinker en % en masa				28.00	100.00	100.00	
6.4. Porcentajes de las adiciones y/o combustibles relativos a la suma total de los mismos				33.33	33.33	33.33	
7. Módulos de control deseados							
FSC %	MS	MA	¿Controlar MS ó MA?				
98.0	2.41	3.25	MS				
8. Cal libre estimada				1.40			
10. Proporcionamiento de Materias Primas							
Materias Primas	% en Masa	Costos					
		\$/Ton MP	\$/Ton HC				
Arena	12.88	0.00	0.00				
Arcilla	5.08	0.00	0.00				
Caliza	82.29	0.00	0.00				
0	0.00	0.00	0.00				
0	0.00	0.00	0.00				
0	0.00	0.00	0.00				
Suma	100.00						
Costo de la Harina Cruda (\$/Ton HC)				0.00			
8. Composición Química							
Parámetro	Harina Cruda	Clinker sin aportación de combustibles y/o adiciones calcinadas					
SiO <sub>2</sub>	13.71	21.38					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.22	8.58					
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.47	2.30					
CaO	43.42	87.74					
MgO	0.73	1.13					
SO <sub>2</sub>	0.12	0.19					
Na <sub>2</sub> O	0.06	0.10					
K <sub>2</sub> O	0.22	0.38					
TiO <sub>2</sub>	0.13	0.20					
F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.01					
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.03					
P Ign.	38.08	0.00					
Cl	0.00000	0.00000					
SUMA	100.18	100.00					

Figura A4 Programa para el diseño de las harinas crudas

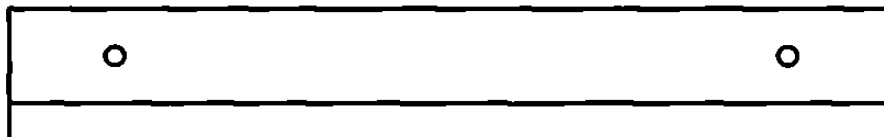


Tabla A.5 Diseño de los moldecillos

Parámetro	Cubo de 2"	Cubo de 1"
Distancia entre caras	2+-0.005"	1+-0.005"
Altura	2+-0.01"	1+-0.01"
Angulo entre caras	90+-0.5°	90+-0.5°



Vista superior



Vista lateral



Vista inferior

Figura A5 Diseño de los moldecillos

**Tabla A6 Calibracion de los moldecillos** Se calibraron los moldecillos 1, 2, 3, 4, 5, 12, 13, 14 y 15, con respecto a uno de los moldes utilizados en LC para las pruebas de resistencia a la compresion, 2", realizandose pruebas de resistencia a 1 dia para tres muestras distintas de cementos. En la tabla presente se muestran los valores de la carga para cada especimen, la carga promedio ( PromF ) y la resistencia a la compresion ( R ) En el extremo derecho se calculo la media muestral para la resistencia a la compresion de los moldecillos (Prom), asi como la variancia muestral (S2) y la desviacion estandar muestral (S).

Muestra 1

Molde	Cubo			PromF	R	Diferencia cuadrada
	1	2	3			
2"	3210	3120	3190	3173	123	
1	745	803	823	790	126	0.2
2	808	808	828	814	130	11.7
3	858	710	735	768	123	16.4
4	810	775	858	814	130	11.7
5	740	813	783	778	125	5.4

Prom = 127  
 S2 = 11.3  
 S = 3.4

Muestra 2

Molde	Cubo			PromF	R	Diferencia cuadrada
	1	2	3			
2"	3550	3580	3590	3573	139	
1	800	813	798	803	129	44.4
2	860	873	875	869	139	15.0
3	828	850	825	834	133	3.0
4	860	863	840	854	137	2.2
5	875	868	850	864	138	9.4

Prom = 135  
 S2 = 18.5  
 S = 4.3

Muestra 3

Molde	Cubo			PromF	R	Diferencia cuadrada
	1	2	3			
2"	3290	3160	3265	3238	126	
1	755	795	755	768	123	4.8
2	768	823	-	795	127	4.3
3	765	750	783	766	123	6.7
4	830	825	-	828	132	52.9
5	668	755	683	702	112	165.3
12	905	713	810	809	129	18.9
13	718	888	570	725	116	83.2
14	788	720	843	783	125	0.0
15	713	628	748	696	111	190.2

Prom = 125  
 S2 = 28.5  
 S = 5.3

Diferencia cuadrada =  $(x - Prom)^2$

# Referencias

- 1 Curso "Cemento y Yeso" de la Maestria en Ciencias con especialidad en Ingenieria Ceramica, de la FCQ de la UANL.
- 2 CFMEX, curso inductivo.
- 3 Muñoz, A. L. "Estudio del efecto de algunos metales pesados volatiles en la formacion de clinker", Tesis para grado de M.C.
- 4 Taylor, H. F. W: *La química de los cementos*, volumen I
- 5 ASTM.
- 6 SICA "Sistema de calidad" de CEMFX.
7. Parashar A., Mathur V., Gopal S y Handoo S.(19. ..) *Proceedings of the 9<sup>th</sup> ICC*, pag. 308.
- 8 Coll M. y Pont J. (1979). *Cemento-Hormigón*, 552, pag. 1024.
9. Moore R ( ) *El espato-flúor aumenta la eficacia del horno*.
10. Soria F. (1982). *Composición quimicominalógica de las materias primas y ahorro de la energía en la industria del cemento*.
11. Palomo A., Vázquez T., Blanco M. y Puertas F (1985). *Fachberichte* 109, núm. 10, pag. 752.
- 12 Gutt W. y Smith M. ( ) *Calcium fluoride as a mineralizer in the cement sulphuric acid process*
- 13 Niriforov Y., Opcher J: y Yvanova N. ( ). *Capacidad reactiva de las materias primas de la fabrica de cemento de Angara*
14. Waanders J. ( ) *El espato-flúor agrega resistencia al cemento*
- 15 Singh N., Bhattacharjee K. y Shukla A.( ) *Sodium silico-fluoride as a mineraliser during clinker burning in vertical shaft kilns by the black meal process*.
16. Borgholm H., Herfort D y Rasmussen S. (1995) *World cement*, pag 27.
- 17 Borgholm H. *What is mineraliser cement?*
- 18 Li P., Liu Ch Y Zhuo H. *Practice application of* Proceedings of the 10<sup>th</sup> ICC.
19. Iuginina I. *Surface Microphases and* . Proceedings of the 10<sup>th</sup> ICC.
- 20 Ghosh S. y Mohan K. *Use of waste grade* . Proceedings of the 10<sup>th</sup> ICC.
- 21 Mullick A., Ahluwalia S. y Bhargawa R *Use of fluorspar and* Proceedings of the 10<sup>th</sup> ICC.
- 22 Mukerji J., J. Am. Ceram. Soc., 48 [4] 213 (1965).
23. Hillert L., Acta Chem. Scand 20 [2] 295 (1966).
- 24 GRACE Construction Products, The Grace cement manual, CEM GEN 2/12 93.
25. Rablero A., Las puzolanas Ed Oriente, 1987.
- 26 Combustion y clinkerizacion: *Calidad del clinker para cementos puzolánicos*
- 27 Massazza F., Pezzuoli M. And Gilholi C., *System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>* . Rev Mater Constr. Trav Publics. 1970, No. 663, p 357

