

ESTUDIO DE LAS FASES MINERALÓGICAS DEL CLÍNKER EN UNA CEMENTERA ESPAÑOLA, UTILIZANDO EL MÉTODO DE RIETVELD

A RESEARCH OF THE MINERALOGY PHASES OF CLINKER IN A SPANISH CEMENT USING THE METHOD OF RIETVELD

ANA M. CASTAÑÓN

Ingeniero de Minas. Profesor Colaborador Fijo. E.S.T. Ingenieros de Minas. Universidad de León, amcasg@unileon.es

SANTIAGO GARCÍA GRANDA

Catedrático de Química. Facultad de Química. Universidad de Oviedo, c/ Julián Clavería 8, 33006 Oviedo

ANA M. GUERRERO

Licenciada en Ciencias químicas. Investigadora. Instituto Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja", CSIC,

FERNANDO GÓMEZ

Licenciado en Geología. Profesor Contratado Doctor. E.S.T. Ingenieros de Minas. Universidad de León

Recibido para revisar el 9 de diciembre de 2011, aceptado

RESUMEN: Con el objetivo de implantar un método de control de calidad de forma continua en una fábrica de cementos española, para mejorar las características del producto final, se están desarrollando nuevas metodologías de caracterización. El método de Rietveld [1] se ha utilizado para analizar la composición de las fases principales del clínker. De igual forma, se ha llevado a cabo un estudio para cuantificar adecuadamente la fase minoritaria de Cal Libre, de gran importancia en la calidad del clínker. Se han obtenido unos resultados satisfactorios a partir de contenidos del 3% de CaO. Estos resultados son posibles combinando adecuadamente las técnicas de difracción y fluorescencia de rayos-X, así como el análisis por vía química.

PALABRAS CLAVE: Clínker, método Rietveld, Cal Libre.

ABSTRACT: In order to introduce continuously a quality control method in a Spanish cement factory to improve the final product feature new research methodology is being developed. The method of Rietveld [1] has been used to analyze the composition of the main phases of clinker. Exactly the same way a research has been carried out to quantize appropriately the minor phase of free lime which is extremely important in the clinker quality. Satisfactory results have been obtained from 3% CaO contents. These results are possible combining the diffraction techniques and X- ray fluorescence as well as the chemical analysis.

KEYWORDS: Clinker, method of Rietveld, Free lime.

1. INTRODUCCIÓN

Para predecir las prestaciones finales del clínker y de los cementos, es necesario realizar análisis mineralógicos de sus fases. En la industria cementera, se utilizan los cálculos de Bogue [3] para estimar la composición mineralógica a partir de los análisis elementales obtenidos por fluorescencia de rayos-X (FRX). Sin embargo, tienen problemas bien conocidos, debidos principalmente a la ausencia de equilibrio termodinámico en el horno de clinkerización.

[4]. En la fábrica de cementos española, se está utilizando el método de Rietveld [5], junto con difracción de Rayos X en polvo (DRXP), para realizar los análisis cuantitativos de fases (ACF) del clínker. Además de completarse el estudio, con otras técnicas de Microscopía Óptica de Luz Reflejada, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis por Energías Dispersivas de Rayos X (EDX).

En este estudio se ha utilizado el software X'Pert HighScore Plus. Para ello, se tiene que

introducir en el programa la información de las estructuras cristalinas de todas las fases presentes antes de comenzar el refinamiento, para poder ajustar al difractograma experimental, el calculado y la línea base. Con la finalidad de minimizar la diferencia entre un difractograma calculado y el difractograma experimental, el parámetro a minimizar en el método de Rietveld es:

$$R = \sum W_i |Y_i(0) - Y_i(c)| \quad (1)$$

Donde $Y_i(0)$ e $Y_i(c)$ son las intensidades observadas y calculadas respectivamente en el punto i -ésimo del conjunto de datos, y w_i es el peso asignado a ese dato.

Las múltiples fases presentes en el clínker producen un modelo de difracción complejo con un alto número de reflexiones. El modelo es complicado por la presencia de muchas reflexiones superpuestas [6]. Esto hace difícil obtener resultados significativos con las fases minoritarias en porcentaje de peso, por ejemplo el contenido de cal libre; existe una diferencia al analizarlo por el método de Rietveld y por vía química.

En el laboratorio de la fábrica de cementos se ha implantado un sistema informático que analiza de forma continua los difractogramas obtenidos cada dos horas. Gracias a este control de calidad, se puede conocer la composición química y mineralógica del clínker. Además se ha creado una base de datos donde se almacenan tanto los referentes a calidad como los de los parámetros del horno. Con esta herramienta, se pretende optimizar el funcionamiento del proceso productivo de forma automática, en tiempo real.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Técnicas empleadas

Para realizar el estudio y selección de las fases cristalográficas del clínker, se ha llevado a cabo un estudio convergente utilizando diferentes técnicas, empleando, por una parte, un Difractómetro de RX, modelo CUBIX PRO AMT-ME/A sin monocromador y radiación de $\text{Cu K}\alpha_1$, y un equipo de Fluorescencia de rayos-X, modelo MagiX, ambos de la casa Panalytical.

En el laboratorio de la fábrica, está instalado un equipo denominado POLAB AMT, que engloba tanto al DRXP como al FRX, quedando ambos integrados en la misma plataforma.

En las distintas etapas del proceso productivo, existe un sistema automático de toma de muestras, a través de un circuito neumático. El POLAB recibe de forma automática las muestras de clínker, y mediante un robot, se preparan, para ser analizadas. Para ello, en una primera etapa se muelen, se homogenizan, se añaden perlas de celulosa y se prensan para fabricar una pastilla que servirá para ser analizada simultáneamente en los dos equipos, por fluorescencia y difracción.

En los análisis realizados por FRX, la muestra es irradiada provocando la excitación de los elementos presentes, que al relajarse emiten las líneas espectrales características de los elementos que están presentes en ella. La intensidad de estas emisiones está relacionada con la concentración elemental en la muestra.

Para los análisis por DRXP, la identificación se realizó con ayuda del programa X'Pert HighScore Plus. El difractómetro DRXP es un equipo cuantitativo, utilizado frecuentemente en las fábricas. Tiene un detector X'celerator, que lee 128 elementos simultáneamente, a varios ángulos ($\approx 2,5^\circ$) y para cada elemento, actúa de una forma y se ajusta. La rendija de divergencia es automática. Se trata de un equipo con una configuración tita – tita; con movilidad del tubo y el detector y no de la muestra.

En un Laboratorio Oficial Externo a la cementera, se han realizado varios ensayos de Microscopía, utilizando el equipo de la casa Nikon Japan modelo TV Leus C-0,45x, basado en lentes ópticas; empleando para el tratamiento de imágenes el programa Kappa. Y para la microscopía electrónica de Barrido (SEM), se utilizó un equipo de la casa JEOL, modelo JSM-5400 scanning microscope.

2.2. Composición del clínker

La composición química de un clínker Portland típico es de 67% de CaO , 22% de SiO_2 , 5% de Al_2O_3 , 3% de Fe_2O_3 y de 3% de otros componentes.

La composición mineralógica del clínker está constituida por cuatro fases mayoritarias: Silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) o Alita (C_3S), silicato bicálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) o Belita (C_2S), aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) o (C_3A) y ferritoaluminato tetracálcico ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) o (C_4AF). También existen otras fases minoritarias, como sulfatos alcalinos, óxido de magnesio y óxido de Calcio (cal libre), esta última es fundamental en el proceso de producción y de calidad de un clínker.

Una composición mineralógica típica de un clínker puede ser, 60% Alita, 20% de Belita, 6% de Aluminato, 12% de Ferritoaluminato cálcico y 2% de componentes minoritarios.

La Alita (C_3S) es el compuesto mayoritario del clínker, es decir, el que tiene mayor porcentaje en peso. En nuestro caso, después de un estudio exhaustivo, se ha elegido, de los siete polimorfos, la Alita Monoclínica M3, el grupo espacial Cm. Los parámetros más significativos se pueden ver en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de celda de la Alita.

Table 1. Alite cell parameters

Parámetros de celda	
a (Å)	33.083 (8)
b (Å)	7.027 (2)
c (Å)	18.499(4)
α (°)	90
β (°)	94.12(2)
γ (°)	90

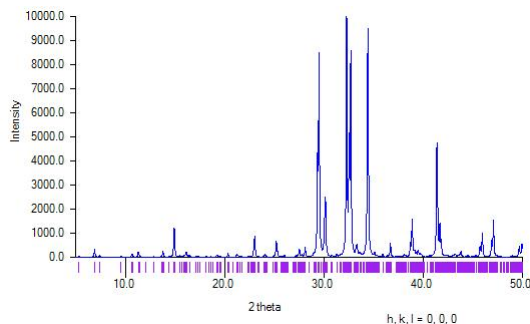


Figura 1. Superestructura monoclinica de la Alita (Fuente base de datos ICSD 64759)

Figure 1. Alite superstructure monoclinic (ICSD 64759 data source)

De los cinco polimorfos de la belita (C_2S), en los clínkeres comerciales se encuentran en su forma- β (ICSD 81096). La belita reacciona lentamente con el agua y sus productos de hidratación aportan resistencias a largo plazo.

El aluminato tricálcico (C_3A) se suele encontrar en la forma cúbica CI (ICSD 1841). Para la fase ferritoaluminato tetracálcico (C_4AF) en este estudio se utiliza la estructura con grupo espacial Ibm2 (ICSD 97926). Para la fase minoritaria CaO, se ha utilizado del ICSD Code 61550.

2.3. Método de trabajo

Para realizar el análisis por Rietveld, se ha utilizado un programa informático X'Pert HighScore Plus, utilizando las fases seleccionadas. En nuestro caso se han considerado las cuatro fases mayoritarias descritas y una fase minoritaria, CaO, introduciéndolas en el programa. Después de un estudio experimental se logran delimitar los rangos y se fijan los límites de convergencia de los parámetros.

Se inserta el difractograma que se quiere analizar, apareciendo los porcentajes de las fases seleccionadas, sin ningún refinamiento y con valores orientativos. Se fija el Background y se comienza el refinamiento de los parámetros con un orden establecido. Los parámetros que se refinan y el orden será: el factor de escala, desplazamiento del cero, parámetros de red, parámetro W y orientación preferente. Al finalizar el refinamiento los resultados son los porcentajes de las fases y unos factores del proceso que nos permiten identificar la calidad del clínker.

La calidad del refinamiento se evalúa a partir de los residuos, en las intensidades usando los factores de acuerdo, como son el R_{wp} o factor del difractograma ponderado (Weighted R profile), el R_p (R profile), la R_{Bragg} y un factor estadístico esperado, R_{exp} . Paralelamente se llevan a cabo controles periódicos, basados en el aspecto visual del ajuste del difractograma calculado con el experimental, observando la grafica que indica la diferencia entre ambos [6].

El CaO libre es un parámetro fundamental en el proceso de producción de un clínker Pórtland. Lo ideal es que el % sea cercano a cero, sin embargo esto significaría que la temperatura de clinkerización habría sido muy alta, al igual que el tiempo de residencia en el horno. En estas condiciones el consumo energético sería muy alto. En nuestro caso el porcentaje medio es del 0.7% en peso. Mediante el análisis Rietveld es

difícil obtener resultados significativos cuando los valores medios en peso son tan bajos. Cómo se expuesto en otro trabajo[8], donde se ha demostrado que es posible realizar análisis cuantitativo de fases de clínkeres con difracción de rayos-X de laboratorio y el método de Rietveld con buenos niveles de precisión y exactitud. Los errores relativos de los ACF son del orden de 2-3 % para las fases principales y de orden de 5-15% para las fases en proporciones bajas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han analizado más de 1000 difractogramas, obteniendo la composición química y mineralógica del clínker. Para realizarlos se ha utilizado el programa informático X'Pert HighScore Plus.

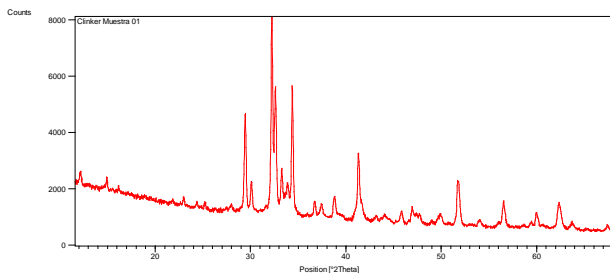
La composición química del clínker analizado por fluorescencia de las 1083 muestras, se recoge en la Tabla 2, donde se obtiene una media de los resultados de todas las muestras estudiadas.

Tabla 2. Composición química media de los clínker analizados

Table 2. An average chemical composition of the analyzed clinker

Óxidos	Porcentajes (%)
CaO	65.35
SiO ₂ (total)	20.84
Fe ₂ O ₃ (total)	5.56
Al ₂ O ₃	3.25
Resto	5

De cada una de las muestras de clínker, tomadas cada dos horas, se obtiene un difractograma, como se puede observar en la Figura 2. Es un ejemplo representativo de todos



ellos.

Figura 2. Ejemplo difractograma analizado (muestra 1)

Figure 2. Example analyzed diffractogram (sample 1)

Se introducen las fases mineralógicas descritas en el apartado 2.2. y se analiza por Rietveld, refinando los parámetros descritos en el apartado anterior, obteniendo los porcentajes en peso de las fases.

En la Figura 3, además de obtener el análisis cuantitativo de fases, se representa la diferencia entre el difractograma calculado y el difractograma experimental.

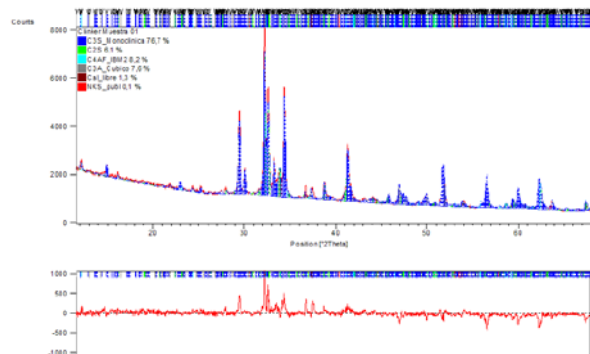


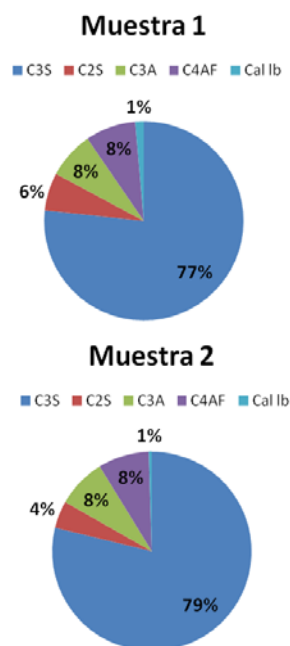
Figura 3. Resultado después de realizar el análisis por Rietveld. (Muestra 1)

Figure 3. Results after performing analysis by Rietveld. (Sample 1)

En la Tabla 3, se muestran los resultados mineralógicos de dos muestras representativas.

Tabla 3. Ejemplos representativos de dos muestras de clínker con sus fases mineralógicas

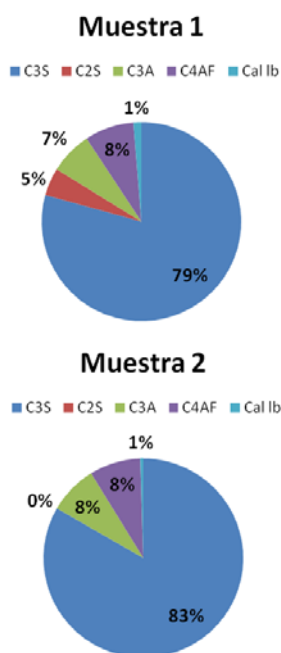
Table 3. Representative examples of two samples of clinker with their mineralogical phases.



El proceso de la elección del conjunto de fases más adecuado para el control de la calidad del clínker, requirió una gran cantidad de pruebas. En la tabla 4, se muestran, como ejemplo, los resultados obtenidos con uno de los conjuntos de fases descartados, donde se utiliza una fase diferente para el C₃S [8]. Las mayores discrepancias se observan en el % de la fase Belita, donde la muestra 2, aparece con un 0 % de C₂S.

Tabla 4. Resultados mineralógicos cambiando la fase de la Alita.

Table 4. Mineralogical results by changing the Alite phase.



Por dos razones se descartó la validez de los resultados obtenidos con este conjunto de fases alternativo [7]:

- I. Teóricamente el C₂S no puede ser cero, según se reconoce en el diagrama ternario CaO-Al₂O₃-SiO₂ [7].
- II. Y además, el contenido de Belita es un parámetro relevante ya que aporta resistencia a largo plazo (>180 días) en los cementos.

Además, se corroboró con un estudio de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM), donde se podía observar la existencia de la Belita.

3.1. Estudio de Microscopía óptica de luz reflejada

Para poder confirmar las fases anteriores, se realiza un estudio morfológico del clínker, mediante microscopía óptica de luz reflejada. Con esta técnica se identifican las fases más importantes del clínker, como son: silicato tricálcico y el silicato bicálcico, la fase intersticial (aluminato tricálcico y el ferritoaluminato tetracálcico) y la cal libre.

Para ello, fue necesario el tratamiento de la superficie de la muestra 2, embutida en resina con una disolución de Nital (HNO₃+etanol al 10 % en volumen) que permitiera distinguir las fases anteriormente mencionadas del clínker.

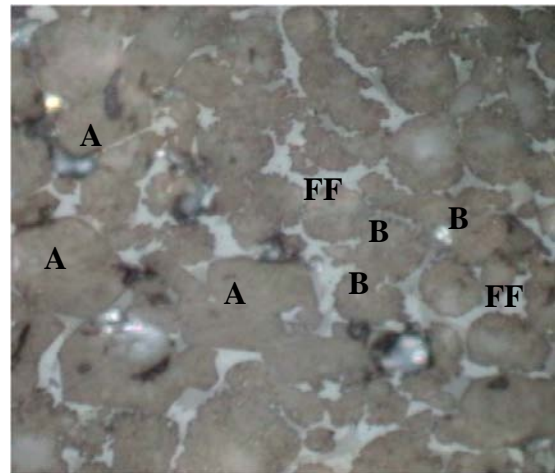


Figura 4. Micrografía del clínker C-2(100 aumentos).

Figure 4. Clinker micrograph C-2 (100 magnification).

En la Figura 4, se observa la fase Belita (B), aparece un grupo de cristales que podría identificarse con Belita dendrítica (B_d) o secundaria; la primera de ella procedente de la sílice disuelta en la fase fundida, que se produce en el enfriamiento y la segunda procedente de la descomposición de la Alita, también formada en el enfriamiento. Se distingue, la fase Alita(A) de cristales hexagonales con ángulos de 120°, con los bordes menos rectos, más redondeados y con tamaños más pequeños, todos por debajo de las 100 μm. [9]

3.2. Estudio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se realiza un estudio de la microestructura de la muestra del clínker 2, mediante microscopía electrónica de barrido (backscattering). En la Figura 5, aparece una micrografía del clínker, al igual que ocurriría con la microscopía óptica. Se observan las fases cristalinas: silicato tricálcico o Alita (A) y silicato bicálcico o Belita (B), junto con la fase fundente ferrito-aluminato tetracálcico y aluminato tricálcico.

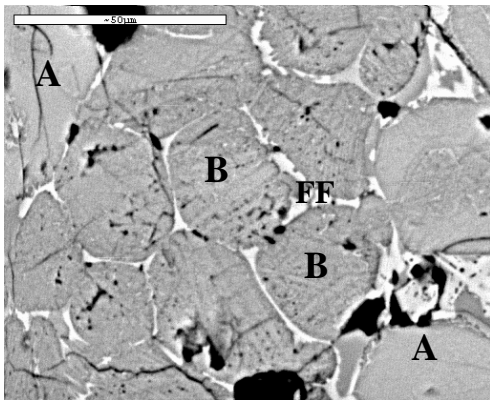


Figura 5. Micrografía del clínker C-2 (x1000 aumentos)

Figure 5. Clinker micrograph C-2 (x1000 magnification).

3.2. Variación de la cal libre

El objetivo fue obtener la relación de la cal libre del clínker calculada por Rietveld, la calculada por análisis químico, junto con el óxido de calcio de la materia prima, a la entrada del horno. Estos resultados se han obtenido con 2315 datos, obtenidos durante seis meses. Con todos los datos, primero se separaron las muestras por porcentajes de cal libre, se realizaron medias y se representaron los valores obtenidos. Obteniendo los valores de la Tabla 5.

Tabla 5. Media por intervalos, de los valores del óxido de calcio, la Cal libre por Rietveld y análisis químico.

Table 5. Average interval of the values of calcium oxide, lime free by Rietveld and chemical analysis.

Intervalo	CaO	Cal libre laboratorio	Cal libre Rietveld
<0	65,44	1,19	0,00
0-1	65,40	1,64	0,62
1-2	65,38	2,30	1,41
2-3	65,38	3,05	2,37
3-4	65,60	4,02	3,51
4-5	65,77	4,63	4,49
>5 (4m)	65,94	5,37	5,55

Por ello, para la fase de CaO donde los valores suelen ser bajos y es preciso tener su valor muy controlado, se realiza paralelamente, un análisis por vía química. Si se comparan ambos resultados obtendríamos la relación de la Figura 6, donde la línea de tendencia es prácticamente una línea recta y el coeficiente de correlación es excelente.

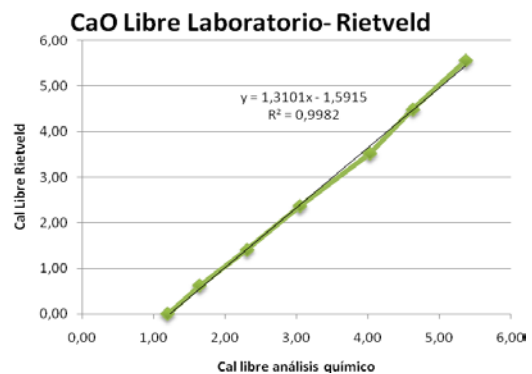


Figura 6. Relación entre la Cal Libre obtenida por Rietveld y por análisis químico.

Figure 6. Relation between free lime obtained by Rietveld and chemical analysis.

En la Figura 7, se presenta una gráfica con los resultados obtenidos del estudio realizado en 2315 datos, que relaciona los contenidos de cal libre calculada mediante el método Rietveld y los obtenidos por análisis químico, ambos expresados con el porcentaje de óxido de calcio en la alimentación (harina).

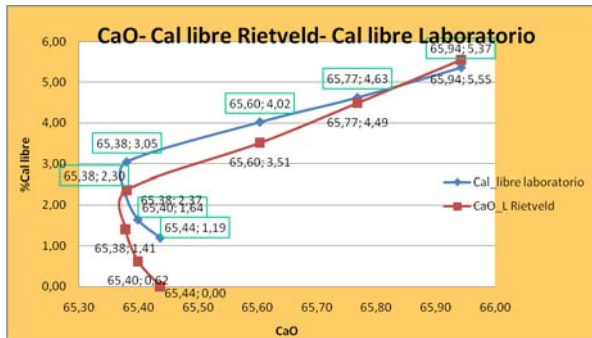


Figura 7. Relación entre CaO-Cal Libre por Rietveld-Cal libre vía química.

Figure 7. Relation between CaO- free lime by Rietveld -free lime chemistry pathway.

Se ha observado que para fases con porcentajes muy bajos (<3,5%), el método de Rietveld no es fiable. Por ello, para la fase de CaO donde los valores suelen ser bajos, se realiza paralelamente, un análisis por vía química para tener controlado este valor, debido a la importancia del mismo. Se ha observado experimentalmente que para porcentajes superiores al 3,5% de Cal libre, los resultados calculados por difracción y químicamente son comparables y altamente coincidentes.

4. CONCLUSIONES

- Se obtienen por fluorescencia los óxidos del clínker y por difracción de rayos-X, las fases mineralógicas del mismo, utilizando el método de Rietveld, llevándose a cabo una valoración de la calidad del clínker con relación a parámetros del proceso.
- Para porcentajes bajos de cal libre, los resultados Rietveld no son fiables y se calculan por vía química. A partir del 3,5%, los resultados por ambas técnicas son similares, y el método Rietveld es perfectamente aplicable.
- En la fábrica de cementos española, se ha puesto a punto un método de control de calidad del clínker, que se realiza de forma automática cada dos horas y está basado en la combinación de medidas de difracción y fluorescencia.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la empresa Tudela-Veguín las facilidades y la financiación para llevar a cabo este trabajo.

6. REFERENCIAS

[1] Esteve, V. “El método de Rietveld”, Ed.: Publicacions de la Universitat Jaume I, 2006.

[2] Inorganic Crystal Structure Data (ICSD) 2008-1

[3] Bogue, R.H. Industrial Engineering Chemistry. Analytical Edition. 1929.

[4] Miguel A. G. Aranda, Ángeles G. de la Torre, Luís Palacios, María Teresa Blanco Varela, Isabel Pajares. “Análisis mineralógico directo de cementos Pórtland por difracción de polvo. V Coloquio de directores y técnicos de fábricas de cemento”, Sevilla, 2003.

[5] Rietveld, H.M. “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures”, J. Appl. Crystallogr. 2, 65-71, 1969.

[6] Vanessa K. Peterson, Abhi S. Ray, Brett A. Hunter. “A comparative study of Rietveld phase analysis of cement clínker using neutrón, laboratory X-ray, and synchrotron data”. Powder Diffraction 21, March 2006.

[7] Taylor, H.F.W. Cement Chemistry. 2nd ed. London, Thomas Telford Ltd, 1997.

[8] M.A Gómez de la Torre. Tesis doctoral “Estudio de cementos y materiales relacionados por el método de Rietveld”. Universidad de Málaga. Año 2006.

[9] A. M. Castañón García. Tesis doctoral “Optimización del proceso de producción de clínker. Aplicación a la factoría de Tudela Veguín”. Universidad de León. Año 2011.