

MAGNESIO, EL QUINTO ELEMENTO ¿AMIGO O ENEMIGO?



La participación del Magnesio en el proceso de fabricación de cemento es oscura, incierta y en muchos casos desconocida. La literatura técnica especializada lo considera y clasifica como impureza y factor de deshomogeneización en las materias primas, fundente de escasa importancia en el proceso y componente minoritario intrascendente en valores moderados, pero peligroso por expansión demorada del cemento si excede límites tolerables. No estamos de acuerdo; consideramos que la importancia del Magnesio para el adecuado desarrollo del proceso es mayor de la que se le reconoce y la investigación que hemos efectuado en este sentido nos ha confirmado tal apreciación original.

Al agotar los factores potenciales de optimización dependientes de la combustión y la transferencia de calor, debemos proyectarnos a los factores dependientes del crudo; aprovechar positivamente la presencia del Magnesio en el proceso de transformación del crudo en clínker, representará una buena posibilidad de optimización de costos.

En este artículo proporcionamos un enfoque del tema, sin pretender resultados absolutos ni completos; por el contrario, invitamos a la polémica basada en la aplicación de tecnologías a realidades diferentes.

EL QUINTO ELEMENTO

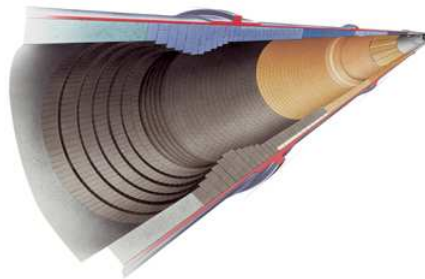
Los cuatro constituyentes básicos del cemento (C, S, A y F) son, después del oxígeno, los elementos más abundantes en la corteza terrestre, lo cual resulta lógico para el aglomerante constructivo por excelencia. El sexto elemento más abundante en la corteza terrestre es el magnesio (aproximadamente 2.5% en masa) y representa el Quinto elemento en importancia, entre los constituyentes del clínker que se convierte en cemento en la molienda.

En cada litro de agua de mar se encuentran alrededor de 1.5 gramos de Magnesio, lo cual la convierte en la principal fuente de obtención por electrolisis de su cloruro fundido y explica su presencia permanente en las formaciones de caliza utilizadas como materias primas para fabricación de cemento.

El Magnesio es un metal alcalinoterreo, como el Calcio, quedando definido su comportamiento en función de sus formas de combinación:

- En las materias primas generalmente se encuentra como Dolomita que es un Carbonato doble de Ca y Mg ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)
- El óxido de Magnesio, también llamado magnesia o periclasa funde a unos 2825°C lo que lo convierte en uno de los óxidos más refractarios.
- La hidratación del MgO es muy lenta y produce una suspensión sólida blanca denominada leche de magnesia ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), conocida por su empleo para tratar la indigestión ácida.
- El MgO y la alúmina (Al_2O_3) forman un único compuesto, la espinela, que funde congruentemente a 2105°C y se utiliza para los refractarios básicos utilizados en los hornos modernos.

El Magnesio y los refractarios



En el horno cémentero, en el cual se desarrolla un proceso con elevados niveles de concentración térmica, alrededor de 1350°C en el material y 1800°C en la llama, no solamente se requiere revestimiento refractario que proteja la chapa metálica, sino también la formación de una costra protectora del propio refractario, constituida por el mismo clínker formado en el proceso.

Prácticamente todos los refractarios básicos que tienen la capacidad de formar costra protectora están basados en formas de combinación del Magnesio: Cromo - - Magnesita, Dolomita, Magnesita y Magnesita -Espinela.

Como sulfato de Mg soluble en agua. Se disuelve en agua y emulsifica en el combustible, proporcionándose también en polvo con menos de 1 micra. Se usa en una relación Mg/V de 3.0.

- Dispersiones en agua o petróleo de MgO o $Mg(OH)_2$ Se ofrecen en suspensiones con contenidos de Mg de 37.5% tamaños de partículas de 1.7 - 2 micras.
- En forma pulverizada como MgO o $Mg(OH)_2$, con concentraciones típicas de 54-58 % y partículas de 18-20 micras.

El MgO también se emplea como aditivo de postcombustión para minimizar la corrosión ácida en las zonas de salida de los gases. Al combinarse con el SO_3 que daría lugar a la formación y condensación de ácido sulfúrico, forma sulfatos de Mg que inhiben esta reacción. Se dosifican en los casos de combustión; también un exceso en la dosificación en el combustible producirá un efecto positivo.

El Magnesio en el proceso de fabricación del cemento



En las plantas cementeras la participación del magnesio la encontramos en 4 puntos específicos: Materias primas y dosificación de crudos, desarrollo del proceso y atmósfera del horno, conformación del clinker y en la calidad final del cemento.

a) En las materias primas y dosificación de crudos :



Prácticamente todas las calizas tienen contenidos variables de Carbonatos de Magnesio que acompañan los Carbonatos de Calcio que se utilizan como base de dosificación cuando no se dispone de técnicas de análisis por Rayos X y sistemas automáticos de dosificación con análisis químicos completos.

En la práctica, el principal inconveniente que presenta la presencia de Mg en este punto del proceso es el factor de variabilidad que representa, lo que termina

influyendo en primer lugar la disponibilidad real de Calcio para las reacciones de clinkerización y la reactividad del crudo, por variación de la temperatura de clinkerización por acción de los fundentes.

Nos hemos referidos en otras oportunidades al error que se comete en la determinación de carbonatos totales por titulación de muestras parcialmente descarbonatadas; este tipo de irregularidades agravan el efecto de dispersión que produce la variación del contenido de Mg en los carbonatos totales.

Prácticamente todas las calizas presentan magnesio en su composición en forma de carbonato o carbonato doble ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) que resulta conocida como Dolomita. La forma de combinación que presenta el Mg nos indica sus características de formación geológica, incrementándose su proporción con su antigüedad.

La variabilidad que presenta el Magnesio en las materias primas puede resultar un factor de inestabilidad en el horno, debido a que no se toma en cuenta su contenido para la explotación de canteras y dosificación de crudos, por desconocimiento de su participación en el desarrollo del proceso.

b) En el desarrollo del proceso

El efecto de la presencia de Magnesio en el crudo influye la disponibilidad de fase líquida en las condiciones de operación, lo cual permite considerarlo como un efectivo fundente. La saturación de crudo con Mg (5% en el líquido; o 1-2 % en el clínker) producirá una disminución de la temperatura de clinkerización de 1338 a 1301 °C, variando el valor crítico del módulo de fundentes de 1.4 a 1.6. Este efecto se produce porque el Mg contrarresta la solución sólida de parte del C_3A y C_4AF en la alita y belita, aumentando la disponibilidad total de líquido para desarrollo del proceso.

De acuerdo a lo recomendado por Lea y Parker para cuantificar el efecto de la presencia del Magnesio, resulta justificado aumentarlo en la fórmula para calcular la proporción de líquido

$$\% \text{ líquido} = 95 \% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 9\% \text{ FeO} + \% \text{ Mg}$$

Basados en esta consideración, podemos afirmar que la variación del Mg influye directamente en la disponibilidad de fase líquida y por tanto, sobre la reactividad del crudo en proceso, la nodulización, formación de costra y la estabilidad operativa del horno.

La formación de periclase (MgO) en el crudo que evoluciona en el horno no puede resultar ajena a la presencia de otros componentes minoritarios que al formar circuitos de volátiles internos y externos provocan problemas de pegaduras y taponamientos por formación de compuestos de bajo punto de fusión.

Podríamos diferenciar la importancia relativa de la presencia del Magnesio para dos condiciones diferentes en la atmósfera del horno, determinadas por el valor que presente el módulo de sulfatos

- Para $\text{MS} > 1$ la presencia de Magnesio resulta de gran importancia, debido a que los problemas de incrustaciones y pegaduras se producen por un problema de sulfatos. Al formarse sulfatos de Mg de alto punto de fusión,

mejorará el comportamiento del crudo en términos generales.

- Para $MS < 1$ el problema es de álcalis y al resultar el Potasio y el Sodio más reactivos que el Magnesio, la influencia del Mg será menor por formarse menos compuestos con alto punto de fusión. Los cloruros también restan la formación de compuestos del Mg.

El Magnesio en el interior del horno representa un factor de estabilización del comportamiento del crudo en proceso. evitando las tendencias a pegaduras del material en puntos inconvenientes y peligrosos.

e) **Magnesio y conformación del clínker**

En la conformación de las fases mineralógicas del clínker juega un papel de gran importancia la participación de la fase líquida, debido a que las reacciones de formación de alita a partir del C_2S y la cal libre (CaO) se efectúan por migración iónica a través del líquido, por lo cual la viscosidad y tensión superficial de la fase líquida juegan un papel fundamental.

En el comportamiento de la fase líquida durante el enfriamiento, la presencia del Magnesio influencia fuertemente las posibilidades de formación de vidrio o cristalización, lo cual influencia la molturabilidad del clínker formado y su reactividad en el momento de la hidratación del cemento.

El Magnesio también juega un rol determinante en la coloración del clínker; debido a su intrusión en el C_3A , determinando la coloración típica del clínker gris-negruzco. Cuando se presenta atmósfera reductora y el Fe_2O_3 se reduce a FeO, se desplaza la intrusión del MgO en el C_3A , lo cual produce el marroneo del clínker y la alteración del fi-agnado. Al llegar al enfriador se invierte esta tendencia en la parte superficial del clínker, pero el color marrón puede permanecer en el interior de gránulos grandes.

d) **Magnesio y expansión en el cemento**

El Magnesio se encuentra hasta en un 2% combinado en las fases mineralógicas del clínker; más allá de esta cifra aparece como MgO (periclasa) en el clínker.

La periclasa se transforma con el agua en $Mg(OH)_2$; $MgO + H_2O = Mg(OH)_2$, pero la reacción discurre muy lentamente, cuando las restantes reacciones de endurecimiento ya han concluido. Como el $Mg(OH)_2$ adquiere mayor volumen que el MgO, en el punto en el que se encuentra el gránulo de periclasa, puede hacer saltar la roca de cemento y originar grietas (expansión por magnesia).

El tamaño máximo de periclasa que influye en la estabilidad del volumen del cemento es de unas 5-8 micras.

Por enfriamiento lento estos cristales pueden llegar a tener 60 micras. Se ha comprobado que el cemento con un contenido de 4% de periclasa con tamaño de hasta 5 micras produce en la autoclave igual expansión que un

contenido de cristales de periclusa que tenían entre 30-60 micras.

El enfriamiento rápido del clínker permite un mayor contenido de MgO, mientras que para enfriamiento lento el MgO debe permanecer en valores bajos. Las normas para cementos limitan el contenido de Mg hasta un máximo de 5%.

El MgO solidificado en estado vítreo no tiene ningún efecto perjudicial sobre la estabilidad de volumen.

CONCLUSION

El Magnesio tiene mayor importancia de la que se le reconoce en las plantas cementeras y resultará conveniente tomarlo en cuenta en la dosificación de crudos, aprovecharlo como factor de estabilización en el proceso y prevenir su acción expansiva en el cemento.