

# **ADITOR® M**

## **NUEVA FAMILIA DE ADITIVOS COADYUVANTES DE BAJO COSTE PARA LA MOLIENDA DE CEMENTO**

**ALEJANDRO PÉREZ VELÁZQUEZ Y  
JOSÉ FRANCISCO PÉREZ CALVO**

*DPTO. I+D+i DE PROQUICESA,*

*PRODUCTOS QUÍMICOS PARA EL CEMENTO, S.L.*

En el marco de la delicada situación en la que se encuentra el sector de la construcción en España, PROQUICESA se ha identificado totalmente con las nuevas necesidades de sus clientes, dirigiendo sus principales líneas de investigación al desarrollo de nuevos aditivos de molienda que reduzcan al máximo la repercusión de este tipo de productos en el coste de fabricación del cemento. Fruto de ello, PROQUICESA ha desarrollado una innovadora familia de aditivos coadyuvantes de molienda, los ADITOR® M, formulados en base a una óptima combinación de materias primas, algunas de las cuales se obtienen como subproductos de diversos procesos industriales, lo que permite dotarles de una insuperable relación calidad/precio.

En este artículo se presentan los resultados obtenidos en el estudio realizado para la determinación de la viabilidad técnico-económica de la nueva familia de aditivos coadyuvantes, estableciendo como referencia de comparación las prestaciones de un aditivo de molienda de la gama actual de PROQUICESA, ampliamente contrastado en el mercado, el cual resulta representativo de las formulaciones tradicionalmente empleadas en este sector durante los últimos años, cuya composición está basada en la combinación de especies derivadas de aminas y glicoles de síntesis.

A partir de los resultados obtenidos, podemos afirmar que las formulaciones desarrolladas en la nueva familia ADITOR® M de PROQUICESA demostraron ser una excelente solución técnica para satisfacer la necesidad actual del mercado cementero, dejando patente una capacidad de reducción de costes en el proceso de molienda de cemento superior al 40%, como consecuencia de la mínima relación coste/beneficio que presenta esta nueva línea de productos frente a los aditivos convencionales.

## 1. Introducción

Tras el constante crecimiento experimentado en años anteriores, durante 2008 la producción de cemento en España cayó un 23%, aproximadamente, respecto a 2007 [1]. Como consecuencia de ello y con unas perspectivas similares para el presente ejercicio, los fabricantes de cemento de nuestro país se han visto abocados a emprender diversas actuaciones enfocadas a reducir apreciablemente los costes de producción de cemento en sus instalaciones.

En este contexto, el sector de los aditivos de molienda ha experimentado un progresivo descenso de la demanda de sus productos, así como un cambio en la filosofía de utilización de los mismos, pasando de emplearse como productos de especialidad con altas prestaciones técnicas (mejora de resistencias, alteraciones del fraguado, etc.), a ser requeridos en muchos casos como meros coadyuvantes de molienda bajo unas condiciones de precio y dosificación lo más bajas posible. Dicha nueva tendencia en la aplicación de estos productos responde a la mencionada necesidad de optimizar al máximo los costes, permitiendo fabricar cementos con una calidad acorde a la demanda actual del mercado.

Los aditivos coadyuvantes de molienda fueron ideados originalmente para mejorar la eficiencia del proceso de molturación de cemento, que representa una de las operaciones de mayor consumo energético en el proceso de fabricación de este material (60-70% del consumo total de energía eléctrica de la planta cementera). En los molinos de cemento, como consecuencia de las fricciones y fracturas que se originan entre los materiales y los cuerpos moledores, las partículas de cemento adquieren cargas electrostáticas superficiales de polaridad opuesta que favorecen la aglomeración de las mismas, dando lugar a partículas de mayor tamaño. De igual forma, esas fuerzas de atracción provocan que los cuerpos moledores y las paredes internas del molino sean recubiertos por partículas de cemento (efecto conocido como "coating"). Todos estos procesos de origen electrostático disminuyen la eficiencia de la molienda y aumentan el consumo energético del proceso, lo que origina la necesidad de emplear aditivos coadyuvantes.

Tradicionalmente estos aditivos coadyuvantes suelen ser compuestos líquidos, formulados como disolución acuosa de

compuestos orgánicos de síntesis tales como glicoles, ésteres de glicol, alcanolaminas y/o carboxilatos de alcanolaminas [2]. Estos productos son dosificados normalmente a la entrada del molino, junto con el clínquer y las adiciones, con el objetivo de neutralizar parcialmente las cargas superficiales creadas sobre las partículas de cemento durante la molienda, disminuyendo así la tendencia a la aglomeración de las mismas y aumentando por tanto la eficiencia del citado proceso. Esta acción del aditivo de molienda elimina total o parcialmente el efecto "coating", aumenta la eficiencia del separador, mejora las operaciones de trasiego, carga y expedición de cemento (disminución del "pack set") y aumenta la capacidad de molienda del equipo [3].

En los últimos años, el estudio del efecto de los aditivos coadyuvantes de molienda ha despertado un gran interés en la industria cementera. Muchas especies químicas han sido evaluadas en este sentido (aminas, glicoles, fenoles, etc.), empleando diferentes variables de respuesta [4-8]. No obstante, la mayoría de las variables de respuesta empleadas en la caracterización de las prestaciones de este tipo de productos, van encaminadas a la evaluación del poder coadyuvante, medido a partir de la evolución de la finura del material con el tiempo de operación [9-15]. Así, en la bibliografía técnica se definen parámetros de respuesta como la "velocidad de disminución de tamaño de partícula" (C) [16-17], que se puede considerar constante para tiempos de molienda iniciales, durante los cuales el proceso de molturación es eficiente, y que se define como la pendiente de la variación de la finura frente al tiempo; y el índice de molturabilidad (IM), definido como el cociente entre la finura (superficie Blaine) y el número total de revoluciones del molino [3].

PROQUICESA decidió enfocar una buena parte de la labor de investigación llevada a cabo por su Departamento de I+D+i al desarrollo de nuevos aditivos de molienda, que reduzcan al máximo la repercusión de este tipo de productos en el coste de fabricación del cemento. Este trabajo de investigación fructificó en el diseño y desarrollo de la innovadora familia de aditivos coadyuvantes de molienda ADITOR® M, formulados en base a una óptima combinación de materias primas, algunas de las cuales se obtienen como subproductos de diversos procesos industriales, que consiguen dotarles de una insuperable relación calidad/precio.

En este artículo se presenta el estudio de comparación entre un aditivo representativo de la familia ADITOR® M, y un aditivo coadyuvante de molienda representativo de las formulaciones tradicionalmente empleadas en este sector durante los últimos años, basadas en la combinación de especies derivadas de aminas y glicoles de síntesis, al cual hemos denominado genéricamente como ADITOR STD.

## 2. Materiales y procedimiento experimental

El presente trabajo de investigación se estructuró en tres etapas generales:

- I. El estudio de la viabilidad técnica (estabilidad química, manipulación, transporte, etc.) de la formulación de aditivos coadyuvantes que incorporen materias primas obtenidas como subproductos de diversos procesos industriales.
- II. El estudio de las prestaciones como coadyuvante de molienda de estos aditivos en el proceso de molienda de cemento, estableciendo como comparación de referencia las prestaciones mostradas por los aditivos actualmente implantados en el mercado.
  - a. Estudio previo de determinación de las condiciones de molienda, a fin de obtener resultados reproducibles, comparables y concluyentes.
  - b. Determinación y evaluación de las prestaciones como aditivos coadyuvantes de molienda.
- III. Realización de pruebas industriales, con el objetivo de validar los resultados obtenidos a escala de planta piloto.

### 2.1 Materiales

Para la experimentación realizada en el presente estudio se eligió una composición estándar de un cemento tipo CEM I, con una composición de 95% de clínker (CK) y 5% de yeso (Gyp). Ambos materiales fueron suministrados por una fábrica

de cemento nacional. En la Tabla 1 se muestran los datos de la caracterización química y cristalográfica del clínker empleado.

Para el estudio comparativo de los aditivos coadyuvantes de molienda, se seleccionaron dos aditivos diseñados y actualmente comercializados por PROQUICESA: i) denominado genéricamente como ADITOR M, constituye una formulación de referencia de la nueva familia de aditivos coadyuvantes de molienda de bajo coste de PROQUICESA, que presenta en su composición química una fracción significativa de algunas corrientes obtenidas como subproductos de otros procesos industriales; y ii) denominado genéricamente como ADITOR STD, cuya formulación estándar esta basada en la combinación de compuestos orgánicos de síntesis, principalmente derivados de aminas y glicoles.

Para estudiar el efecto de la presencia de dichos compuestos (subproductos) derivados de procesos industriales en las propiedades del aditivo, se realizó una completa caracterización de ambos productos, bajo los parámetros establecidos rutinariamente en el control de calidad de este tipo de productos.

En la Tabla 2 se muestran las principales propiedades físicas y químicas, así como la información reglamentaria y las recomendaciones referentes a la manipulación y almacenamiento de los dos aditivos comparados.

A partir de la información expuesta en la Tabla 2, se concluyó que el uso de las corrientes obtenidas como subproductos, procedentes de otros procesos industriales, y empleadas como parte de la composición del ADITOR M, no afectó significativamente a las características físicas y/o químicas del aditivo coadyuvante de molienda formulado, así como tampoco afectó a la peligrosidad, criterios de manipulación o de almacenamiento de los mismos. Por tanto, podemos considerar con plenas garantías que los aditivos desarrollados incluyendo este tipo de corrientes en sus formulaciones constituyen una gama de aditivos químicamente estables, de fácil

Tabla 1.- Caracterización del CK empleado en el estudio (% peso).

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	SC	Fases cristalinas			
							C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
20,7	5,4	3,2	64,6	1,7	0,8	97,1	57,7	16,0	8,8	9,9

Tabla 2.- Especificaciones de los aditivos objeto de estudio.

	Variable	ADITOR M	ADITOR STD
Propiedades físicas y químicas	Aspecto físico (a 20°C)	Líquido de color amarillo claro y olor característico débil	Líquido de color pardo y olor característico débil
	pH (a 20 ± 1°C)	8,0 ± 1,0	7,8 ± 1,0
	Densidad (a 20 ± 1°C)	1,13 ± 0,03 g/cm <sup>3</sup>	1,04 ± 0,02 g/cm <sup>3</sup>
	Sólidos sedimentables	< 0,5 ml/l	< 0,5 ml/l
	Punto de fusión	-10°C	-4°C
	Punto de ebullición	104°C	101°C
	Punto de inflamación	No inflamable	No inflamable
	Contenido en cloruros	Exento (<0,1% peso/peso)	Exento (<0,1% peso/peso)
	Solubilidad en agua	Miscible en todas las proporciones	Miscible en todas las proporciones
Manipulación y almacenamiento	Manipulación	Evitar contacto con ojos, piel y ropa. Usar EPI's	Evitar contacto con ojos, piel y ropa. Usar EPI's
	Materiales compatibles	Acero al carbono, acero inoxidable, materiales plásticos.	Acero al carbono, acero inoxidable, materiales plásticos. Evitar cobre y sus aleaciones, y aluminio y sus aleaciones
Información reglamentaria	Símbolo de riesgo	☒ Xi - Irritante	☒ Xi - Irritante
	Frases de riesgo	R36, R37, R38	R36, R37, R38
	Frases de seguridad	S26, S36	S26, S36

manipulación y transporte, y que no suponen ningún perjuicio comparativo ni para el fabricante ni para el cliente al que va destinado.

## 2.2 Procedimiento experimental

El procedimiento experimental seguido de forma general en los estudios llevados a cabo en el Departamento de I+D+i de PROQUICESA ya ha sido descrito en detalle en otras publicaciones [18-19].

En la Tabla 3 se muestran los parámetros de operación más significativos seleccionados para la experimentación realizada a escala de planta piloto. Estas condiciones de operación fueron así definidas con el objetivo de establecer un procedimiento experimental que permita obtener resultados representativos y comparables a la práctica industrial, manteniendo un nivel adecuado de eficiencia en el proceso de molienda a escala de planta piloto (Fotos 1 y 2).

## 3. Resultados y discusión

A continuación se presentan algunos de los resultados obtenidos, a escala de planta piloto, en el estudio de las prestaciones del ADITOR M, un aditivo de referencia de la nueva familia de aditivos coadyuvantes de bajo coste diseñada por PROQUICESA. Dichos resultados presentan los datos más significativos obtenidos en la determinación del poder coadyuvante del ADITOR M, estableciendo como comparación de referencia tanto la molienda realizada sin aditivo (blanco), como la molienda llevada a cabo con la incorporación del ADITOR STD, un aditivo coadyuvante de PROQUICESA ampliamente implantado en el mercado español, cuya tradicional composición está fundamentada en la combinación de aminas y glicoles.

En la presentación y discusión de estos resultados se muestran, en forma de tablas y figuras, los resultados de las propiedades físicas y mecánicas de los cementos aditivados. No obstante, como se ha mencionado anteriormente, para el

Fotos 1 y 2.- Molinos de la planta piloto de PROQUICESA.



desarrollo de esta investigación se hizo especial hincapié en el seguimiento de los valores de finura frente a tiempo, como medida característica del efecto tensioactivo de los aditivos objeto de estudio [9-15].

Para el desarrollo de este trabajo se seleccionaron el Residuo a 32  $\mu\text{m}$  y la superficie Blaine como parámetros característicos de la finura, ya que estos parámetros constituyen la referencia más clara para el seguimiento de dicha variable en el mercado español. Así, en las figuras presentadas se muestran los valores de R32  $\mu\text{m}$  (%) y Blaine ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) obtenidos para cada experimento o serie de experimentos realizados con los aditivos objeto de estudio. Estas representaciones plasman las mejoras alcanzadas con la dosificación del aditivo en la molienda de cemento, permitiendo valorar el efecto coadyuvante de los aditivos ensayados.

Igualmente, con el objetivo de establecer unas condiciones de operación estándar que permitieran observar la influencia de los aditivos siguiendo los parámetros de respuesta anteriormente mencionados, se eligió un valor típico de dosificación de aditivo de 1.000 ppm, siempre basándonos en nuestra experiencia en la realización de este tipo de estudio. Así mismo, se realizaron algunos experimentos previos para definir las condiciones de operación de los molinos de planta piloto, y el intervalo de tiempo de molienda adecuado para la determinación cuantitativa del efecto coadyuvante.

Los ensayos de caracterización de los cementos fabricados en nuestra planta piloto, se llevaron a cabo de acuerdo a las diferentes Normas Europeas (EN). Además, todos los ensayos de caracterización fueron referenciados a los realizados en idénticas condiciones sobre los cementos sin aditivar (blancos), de forma que fuera posible valorar de forma fiable

Tabla 3.- Condiciones de operación de las moliendas realizadas a escala de planta piloto.

	Parámetro	Valor
Molino	Velocidad (rpm)	55
	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	~ 90
Cuerpos molidores	Diámetros bolas (mm)	15 – 32
	Grado de llenado (%)	~ 5
	Masa (kg)	36
Material	Dosificación aditivo (ppm)	1.000
	Masa CK + Gyp (kg)	4
Relación cuerpos molidores / cemento (w/w)	Bolas / Cemento (peso)	9

las mejoras alcanzas con la incorporación de las formulaciones probadas.

### 3.1 Estudios previos. Adecuación del método y determinación del error experimental

Para la determinación de una medida cuantitativa fiable del efecto tensioactivo de este tipo de productos, es necesario tener en cuenta las condiciones de aplicación del mismo en la práctica industrial, donde se emplean sistemas de molienda en circuito cerrado, es decir con recirculación.

En la molienda industrial, el material recirculado proviene del rechazo del separador, y constituye el material mayoritario en la carga circulante del sistema de molienda. Este material está caracterizado por un tamaño de partícula inferior al que posee el material que entra al molino como alimentación fresca.

Para la adecuación de las condiciones de operación en planta piloto, se realizaron una serie de experimentos con el objetivo de determinar el efecto de la presencia de estos

“finos” en la alimentación del molino. En este caso, se tomó como material de recirculación los “finos” recogidos de la aspiración colocada a la entrada del equipo de premolienda (molino de martillos), incorporándolos a la alimentación del molino como parte de la masa de CK introducida al inicio del experimento. El porcentaje de “finos” incorporado fue de un 10%. La elección de este porcentaje se realizó teniendo en cuenta la cantidad de finos disponibles para la experimentación, junto con el número de ensayos previstos.

En la Tabla 4 y la Figura 1, se muestran los resultados de finura obtenidos para las muestras tomadas en las moliendas de CEM I, con y sin la incorporación de “finos”.

Los resultados de finura mostraron cómo la incorporación de “finos” provocó un desplazamiento significativo de la curva de Blaine a valores superiores, a todos los tiempos de molienda. Sin embargo, este desplazamiento resultó menos representativo en el caso de las curvas descritas por los valores del ensayo de R32  $\mu\text{m}$ , donde los resultados de ambas condiciones experimentales fueron acercándose al avanzar la molienda, minimizando sus diferencias a los tiempos finales de operación.

Tabla 4.- Resultados de finura obtenidos para las muestras de CEM I fabricado en planta piloto con y sin la incorporación de “finos”.

Condiciones de molienda	Tiempo de molienda (min)	Nº Revoluciones	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	R32 $\mu\text{m}$ (%peso)
Con incorporación de finos	0	0	n.d.	88,5
	10	550	n.d.	76,2
	20	1.100	1.266	67,8
	30	1.650	1.791	55,9
	40	2.200	2.340	40,9
	50	2.750	2.878	28,3
	60	3.300	3.270	19,6
	75	4.125	3.643	9,9
	90	4.950	4.247	8,7
Sin incorporación de finos	0	0	n.d.	91,2
	15	825	n.d.	75,9
	30	1.650	1.593	59,2
	45	2.475	2.416	35,8
	60	3.300	3.051	18,7
	75	4.125	3.480	10,7
	90	4.950	4.004	8,5



La influencia mostrada por la presencia de estos “finos” es debida a la diferente granulometría generada en el material de entrada. Esta granulometría heterogénea del material de partida favorece la eficiencia de la molienda de las partículas de menor tamaño, “finos”, respecto a las partículas de mayor tamaño [20 - 21], ya que éstas últimas pueden actuar como cuerpos moleadores de las más finas.

Este efecto no resulta significativo para los ensayos de rechazo en tamiz a tiempos altos de molienda, ya que esta medida pierde sensibilidad en la evaluación de cementos

de elevada finura. Esta heterogeneidad en la granulometría también explica el crecimiento continuo de la finura Blaine a lo largo del ensayo, ya que la molturación de estos finos va generando una fracción de “ultrafinos” (partículas < 5  $\mu\text{m}$ , debido a la remolienda de las partículas de menor tamaño) que ejerce un efecto de “relleno de huecos – packing” en el ensayo de Blaine, aumentando el valor de la medida. Por el contrario, los valores de  $R_{32}$   $\mu\text{m}$  se estabilizan a ciertos valores evidenciando un descenso de la eficiencia de la operación de molienda a elevadas finuras, característica de los equipos de molturación discontinuos.

Figura 1.- Resultados de finura obtenidos para las muestras de CEM I fabricado en planta piloto con y sin la incorporación de “finos”.

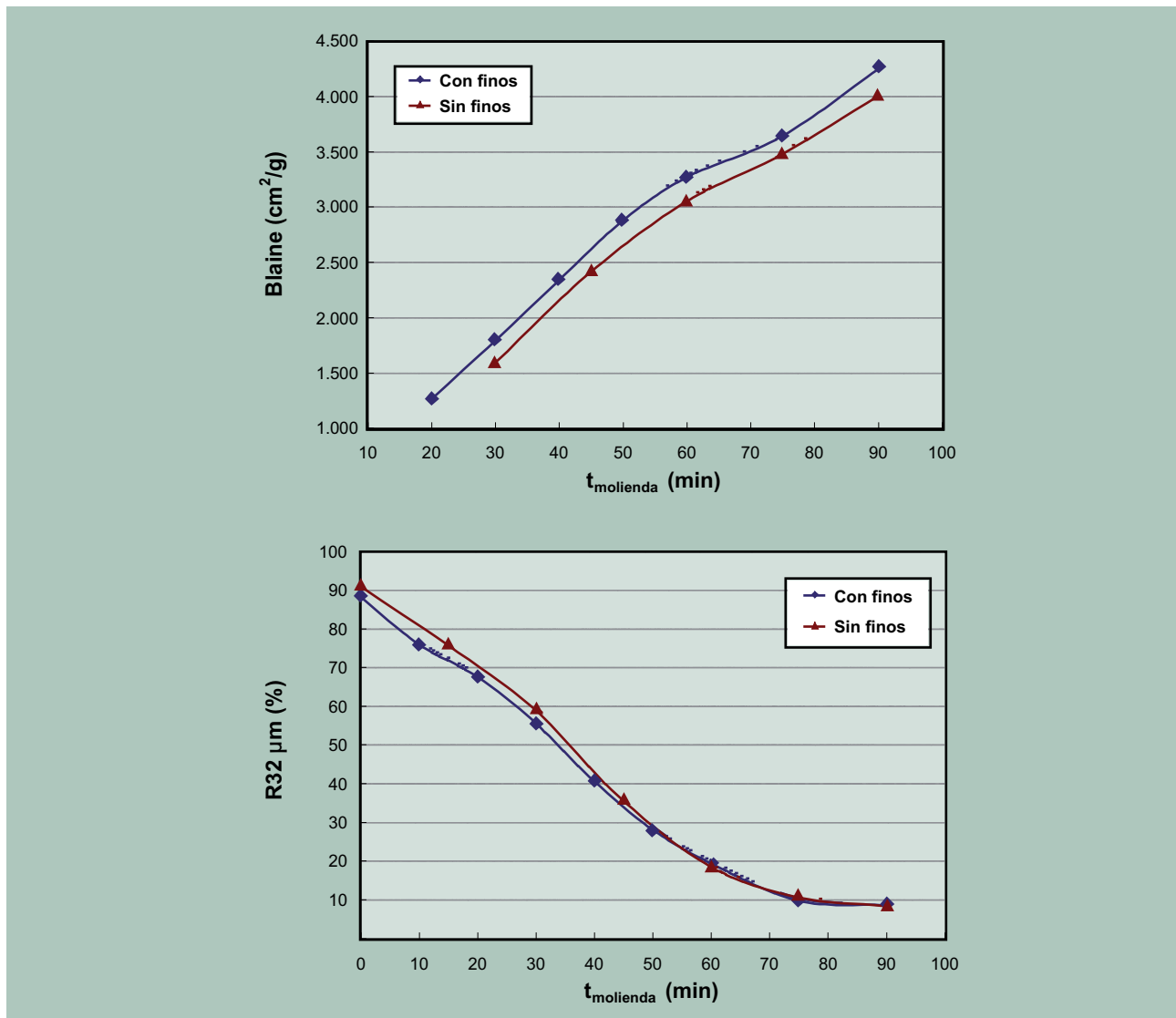


Tabla 5.- Variables de respuesta y condiciones experimentales del estudio.

Variable de respuesta		Puntos experimentales	
Denominación	Nomenclatura	Tiempo de molienda (min)	Nº Revoluciones
Velocidad de disminución de tamaño de partícula (R32 $\mu\text{m}$ )	C (%/min)	0	0
		15	825
		30	1.650
		45	2.475
		60	3.300
Índice de molturabilidad (Blaine)	IM ( $\text{cm}^2/\text{g}\cdot\text{rev}$ )	60	3.300

Ciertamente, estos resultados ponen de manifiesto cómo en los sistemas de molienda de circuito abierto (normalmente empleados a escala de laboratorio o planta piloto), la evolución de la finura frente al tiempo presenta una tendencia particular, muy afectada por la presencia de adiciones o de materiales con diferente granulometría a la entrada del molino [19]. Todo esto confiere especial importancia a la elección de las variables de respuesta elegidas para la evaluación del efecto de los aditivos en la operación de molienda de cemento.

Ante la diferencia mostrada en ambos procedimientos de ensayo, y con el objetivo de obtener unos resultados representativos de la práctica industrial, se eligió realizar la experimentación en planta piloto incorporando un  $\sim 10\%$  de "finos" al CK (ya premolido) introducido al molino como alimentación fresca en los ensayos realizados.

Igualmente, a partir de los resultados obtenidos se determinó el intervalo de tiempo entre 0 y 60 min como el más adecuado para la valoración del poder coadyuvante de los aditivos, ya que en este periodo la eficiencia de la operación de molienda se mantuvo constante, permitiendo establecer una correlación lineal para la velocidad de disminución de tamaño de partícula a partir del R32  $\mu\text{m}$ , "C" [16-17] (estableciendo un mínimo de 4 puntos experimentales en dicho intervalo), así como un valor de índice de molturabilidad, IM, calculado en función del valor de la finura Blaine a 60 min de molienda [3].

En la Tabla 5 se muestran las variables de respuesta y las condiciones experimentales seleccionadas.

Para finalizar esta etapa previa de estudio, se llevó a cabo la determinación del error del método experimental definido, medido como el intervalo de confianza al 95% ( $IC_{95\%}$ ), lo cual resulta fundamental para poder determinar de forma cuantitativa y fiable las variables de respuesta establecidas en este trabajo. Para ello, se realizó una serie de experimentos en las mismas condiciones (hasta un total de 5 ensayos), y se registraron las medidas de finura correspondientes. En la Tabla 6 aparecen los datos estadísticos obtenidos como medida del error para la metodología experimental empleada.

Tabla 6.- Valores obtenidos en la medida del error del procedimiento experimental empleado.

Experimento	C (%/min)	IM ( $\text{cm}^2/\text{g}\cdot\text{rev}$ )
Sin aditivo 1	1,21	1,01
Sin aditivo 2	1,14	0,95
Sin aditivo 3	1,15	0,92
Sin aditivo 4	1,23	0,95
Sin aditivo 5	1,19	0,96
Valor medio	1,18	0,96
Desv. Estándar	0,04	0,03
$IC_{95\%}$	0,05	0,04
% Error	3,5	3,1

El error experimental obtenido como resultado de esta serie de experimentos resultó adecuado para la realización de la evaluación de los aditivos, ya que mostró valores inferiores al 5%, lo que supone un margen suficiente para poder comparar las formulaciones objeto de estudio de forma precisa y fiable.



## 3.2 Determinación del efecto coadyuvante de los aditivos de molienda

Para la determinación cuantitativa del poder tensioactivo de las formulaciones seleccionadas, se llevaron a cabo experimentos incorporando 1.000 ppm de los aditivos ADITOR M y ADITOR STD, en las condiciones de operación descritas en el apartado anterior, y tomando como resultados más representativos la evolución de la finura, medida mediante el R32  $\mu\text{m}$ , y el valor de la superficie Blaine a 60 min de molienda.

En la Tabla 7 y la Figura 2 se presentan los valores de R32  $\mu\text{m}$  obtenidos en las molindas de cemento, tanto sin aditivo (tomada como el valor promedio de la serie de experimentos realizados sin aditivo coadyuvante), como aditivados con los ADITOR M y ADITOR STD. En la Figura 2, se muestra en línea discontinua el espacio definido por el error experimental, respecto a la curva del cemento fabricado sin aditivo (Tabla 6).

En primer lugar, es necesario señalar cómo el ajuste lineal de los datos de R32  $\mu\text{m}$  alcanzó una correlación mayor a 0,98

Tabla 7.- Resultados de finura de los CEM I fabricados en planta piloto con y sin aditivo.

Tiempo de molienda (min)	Nº Revoluciones	R32 $\mu\text{m}$ (% peso)		
		Sin aditivo	ADITOR M	ADITOR STD
0	0	90,0	90,0	90,0
30	1.650	59,4	47,1	42,2
45	2.475	35,5	21,7	30,3
60	3.300	18,4	10,1	11,7

Tabla 8.- Valores de C e IM calculados para los ensayos realizados con y sin aditivo.

Aditivo	C (%/min)	Nº Revoluciones	Blaine ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	IM ( $\text{cm}^2/\text{g}\cdot\text{rev}$ )
Sin aditivo	1,18	3.300	3.163	0,96
ADITOR M	1,37	3.300	3.493	1,06
ADITOR STD	1,29	3.300	3.336	1,01

Figura 2.- Resultados de finura de los CEM I fabricados en planta piloto con y sin aditivo.

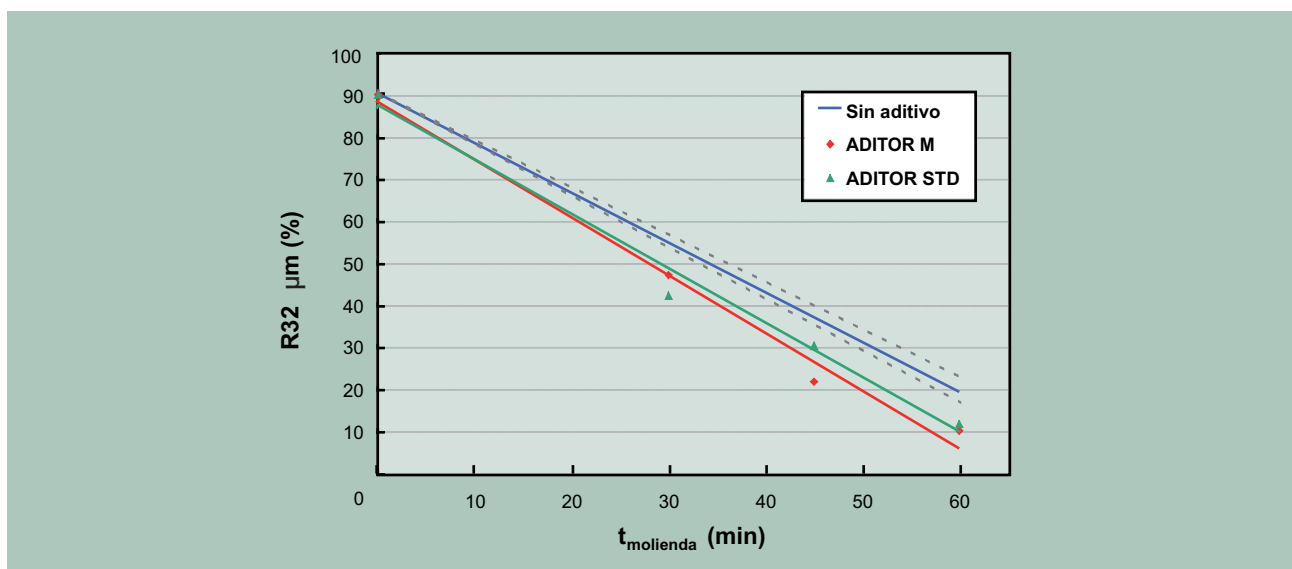


Tabla 9.- Resultados de las propiedades físicas de los cementos CEM I fabricados con y sin aditivo.

Aditivo	Dosis (ppm)	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	R32 μm (% peso)	CN (% peso)	FI (min)	FF (min)	TF (min)
Sin aditivo	0	3.163	24,2	28,0	205	265	60
ADITOR M	1.000	3.493	10,1	29,0	160	190	30
ADITOR STD	1.000	3.336	11,7	29,0	160	185	25

en todos los casos, para las condiciones de ensayo establecidas. Estos resultados de coeficientes de correlación confirmaron la adecuación de la metodología seleccionada para la evaluación cuantitativa de los parámetros característicos del poder coadyuvante de los aditivos. Además, las variables de respuesta elegidas mostraron variaciones significativas respecto al ensayo sin aditivo, superando los límites definidos por el IC<sub>95%</sub> (Tabla 8)

En la Tabla 8 se presentan los valores de C y IM obtenidos a partir de los ensayos realizados con y sin aditivo.

Los resultados obtenidos con el ADITOR M demostraron un poder coadyuvante ligeramente superior al mostrado por el ADITOR STD, resultando un valor de velocidad de disminución de tamaño de partícula de 1,37 (%/min), con un IM de 1,06 (cm<sup>2</sup>/g.rev). Estos valores denotan un elevado poder coadyuvante, que puede traducirse en un importante ahorro energético respecto a la molienda sin aditivo, mejorando las prestaciones de la formulación tradicional del ADITOR STD.

Estos resultados ponen de manifiesto el acierto en la combinación de especies empleadas en la formulación del ADITOR M, que ha permitido formular un aditivo coadyuvante para la molienda de cemento capaz de igualar las prestaciones de un aditivo tradicional, pero con un coste muy inferior.

### 3.3 Efecto de los aditivos coadyuvantes en la calidad de los cementos fabricados

La Tabla 9 muestra las propiedades físicas de los cementos fabricados con un tiempo de molienda de 60 minutos, quedando reflejado tanto el aditivo de molienda empleado en cada caso, como la dosificación utilizada en el ensayo.

Los resultados de los ensayos de agua de consistencia y fraguado mostraron cómo la incorporación de ambos aditivos generó un aumento de la demanda de agua del cemento, debido a la mayor finura presentada por los cementos aditivados. Además, es necesario señalar que los dos aditivos ensayados mostraron un efecto similar, originando una aceleración del fraguado de idéntica magnitud en ambos casos.

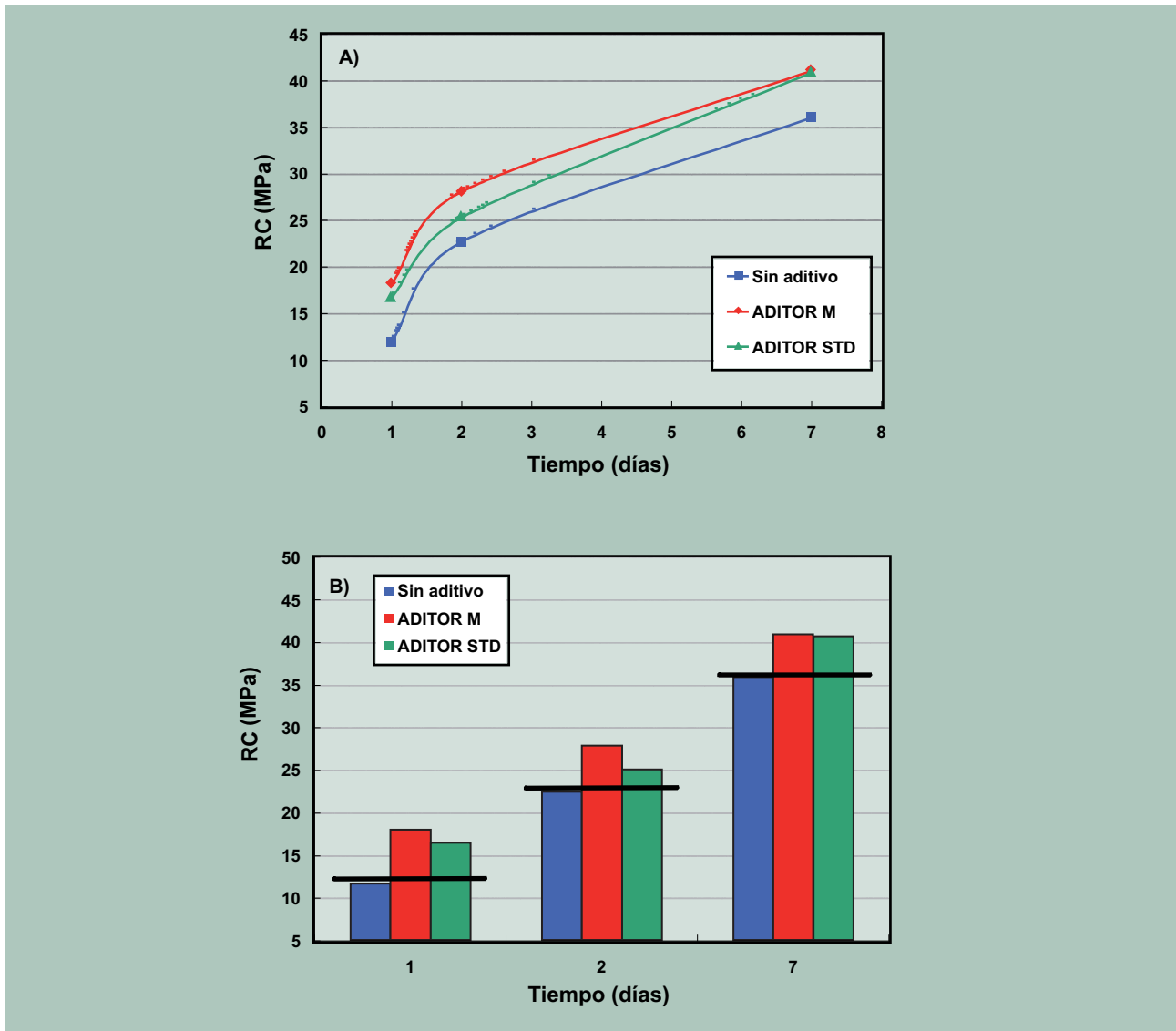
En la Tabla 10, se presentan los resultados de RC obtenidos para las probetas elaboradas con los cementos fabricados añadiendo los aditivos coadyuvantes objeto de estudio en este trabajo.

En la Figura 3 se representan gráficamente los valores de las resistencias mecánicas a edades iniciales de curado (entre 1 y 7 días de curado), para las probetas elaboradas con las dos formulaciones ensayadas. Estas representaciones se

Tabla 10.- Resultados de Resistencias a Compresión de los cementos CEM I fabricados con y sin aditivo.

Aditivo	Dosis (ppm)	Resistencias a Compresión								
		1 día			2 días			7 días		
		RC (MPa)	Δ RC (MPa)	% Mejora	RC (MPa)	Δ RC (MPa)	% Mejora	RC (MPa)	Δ RC (MPa)	% Mejora
Sin aditivo	0	11,9	-	-	22,7	-	-	36,1	-	-
ADITOR M	1.000	18,2	6,3	52,9	28,1	5,4	23,8	38,2	2,1	5,8
ADITOR STD	1.000	16,7	4,8	40,3	25,3	2,6	11,5	40,9	4,8	13,3

Figura 3.- RC de las probetas preparadas con los cementos CEM I fabricados con y sin aditivo.



muestran por duplicado, en forma de gráfica lineal (comúnmente empleada) y de diagrama de barras, para facilitar su interpretación.

A partir de los resultados obtenidos, podemos decir que ambas formulaciones superaron las RC que presentó el cemento sin aditivo. Así, la aplicación del ADITOR M y del ADITOR STD dio lugar, respectivamente, a un aumento de las RC del cemento de referencia de 6,3 y 4,8 MPa a 1 día de curado, de 5,4 y 2,6 MPa a 2 días de curado y de 5,0 y 4,8 MPa a 7 días de curado, lo que supone un importante

porcentaje de mejora de RC respecto al cemento sin aditivo (Tabla 10).

No obstante, si observamos los resultados obtenidos de la caracterización de los cementos aditivados, podemos observar cómo los ensayos de RC se evaluaron teniendo en cuenta las probetas fabricadas con cementos de diferente finura (consecuencia del objetivo principal del estudio), lo que puede suponer una distorsión importante de los resultados obtenidos en las RC. Por ello, para determinar de forma fiable la influencia de la composición de los aditivos en el desarrollo

Tabla 11.- Resultados de las propiedades físicas de los cementos CEM I fabricados a diferentes finuras.

Aditivo	t <sub>molienda</sub> (min)	Nº Revoluciones	R32 µm (%)	Blaine (cm²/g)	CN (%peso)	FI (min)	FF (min)	TF (min)
Sin aditivo	45	2.475	36,9	2.331	28,0	230	270	40
	60	3.300	24,2	2.816	28,0	205	265	60
	90	4.950	6,1	3.770	29,0	185	225	40
	120	6.600	2,5	4.447	30,0	170	240	70
ADITOR M	30	1.650	47,1	1.991	28,0	180	205	25
	45	2.475	21,7	2.816	29,0	210	270	60
	60	3.300	10,1	3.493	29,0	160	190	30
	90	4.950	3,2	4.173	31,0	135	185	50
ADITOR STD	30	1.650	42,2	2.046	28,0	195	225	30
	45	2.475	30,3	2.558	29,0	145	195	50
	60	3.300	11,7	3.336	29,0	160	185	25
	90	4.950	3,1	4.086	31,0	180	220	40

de RC con independencia de la finura del cemento, se realizaron moliendas a diferentes tiempos, en el intervalo entre 30 y 120 min, para obtener cementos en un intervalo de finuras suficiente para poder obtener resultados representativos (Blaine ~ 2.000-4.000 cm²/g, y R32 µm ~ 40,0-3,0%). En esta parte de la experimentación se realizaron tres series de ensayos, sin aditivo de molienda, con la incorporación de 1.000 ppm del ADITOR M y, finalmente, con la incorporación de 1.000 ppm del ADITOR STD.

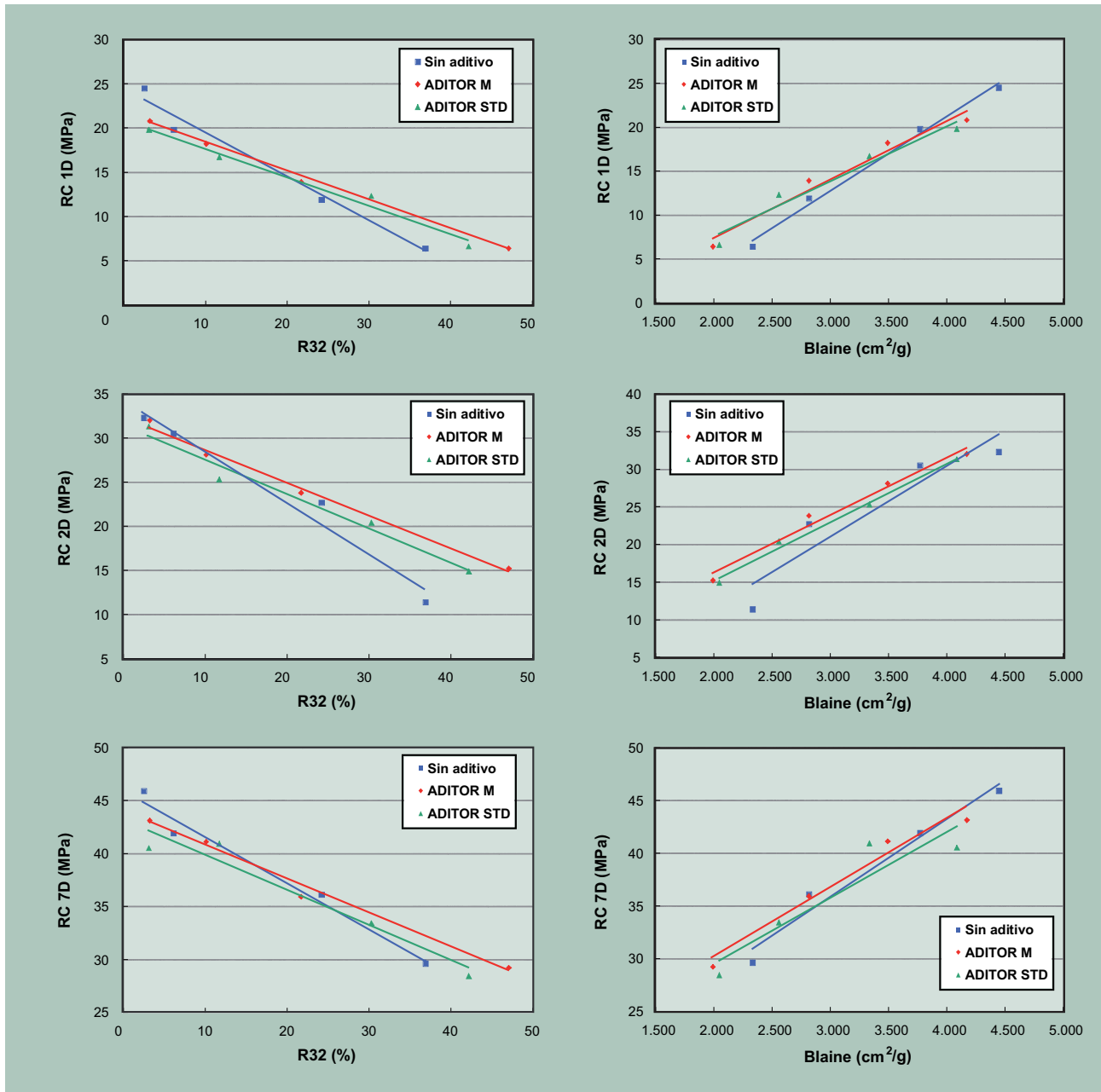
En las Tablas 11 y 12 y la Figura 4 se muestran los resultados obtenidos en la caracterización física y mecánica de los cementos fabricados. Los resultados representados en la Figura 4 fueron ajustados aplicando una regresión lineal en el intervalo de finura seleccionado, para facilitar la comparación entre las series de experimentos realizadas.

De forma general, se puede observar cómo la demanda de agua del cemento aumentó con la finura, de forma similar

Tabla 12.- Resultados de Resistencias a Compresión de los cementos CEM I fabricados a diferentes finuras.

Aditivo	t <sub>molienda</sub> (min)	Nº Revoluciones	Resistencias a Compresión (MPa)		
			1 día	2 días	7 días
Sin aditivo	45	2.475	6,4	11,4	29,6
	60	3.300	11,9	22,7	36,1
	90	4.950	19,8	30,5	41,9
	120	6.600	24,5	32,3	45,9
ADITOR M	30	1.650	6,4	15,2	29,2
	45	2.475	13,9	23,8	35,9
	60	3.300	18,2	28,1	41,1
	90	4.950	20,8	32,0	43,1
ADITOR STD	30	1.650	6,6	14,9	28,4
	45	2.475	12,3	20,4	33,4
	60	3.300	16,7	25,3	40,9
	90	4.950	19,8	31,3	40,5

Figura 4.- RC de las probetas preparadas con los CEM I fabricados a diferentes finuras, con y sin aditivo.



en las tres series de ensayos realizadas. Igualmente, el tiempo de fraguado inicial disminuyó al aumentar la finura, como consecuencia de la aceleración de la hidratación de las fases que componen el cemento.

A partir de los resultados obtenidos podemos afirmar que los aditivos de molienda probados mostraron valores de RC

similares a los obtenidos con el cemento sin aditivar. Si bien la evolución de las RC de los cementos fabricados en planta piloto se ve afectada de forma muy significativa por la granulometría del cemento, y a su vez ésta presenta características particulares debido a la eficiencia de los equipos de molienda empleados, los resultados obtenidos indicaron que la influencia de los aditivos coadyuvantes en el desarrollo de

RC es poco significativa, dando lugar a diferencias en valores absolutos justificadas por la diferente finura alcanzada por los cementos fabricados, y no por la influencia real de la formulación empleada en la química de hidratación de las fases presentes en el cemento.

Estos resultados pusieron de manifiesto cómo la evaluación de la mejora de RC a partir de la comparación de muestras de diferente finura puede dar lugar a una interpretación errónea del comportamiento del aditivo. No obstante, es necesario señalar que el efecto coadyuvante de los aditivos de molienda puede tener una influencia significativa en la evolución de las RC de los cementos fabricados a nivel industrial, ya que en los sistemas de molienda con recirculación, la acción de dichos aditivos provoca de forma general una optimización de la curva granulométrica, que finalmente puede influir de forma sensible en el desarrollo de RC de los cementos fabricados.

### 3.4 Estimación de las ventajas técnico-económicas del ADITOR M

Como última etapa del estudio realizado, se llevó a cabo la estimación del beneficio económico potencial del ADITOR M, en relación con la formulación tradicional de aditivo coadyuvante seleccionada para este trabajo, el ADITOR STD. Para ello, se definió la relación coste/beneficio (C/B) como el cociente entre el precio del producto, en términos relativos respecto al ADITOR STD, y sus prestaciones como coadyuvante de molienda, valoradas cuantitativamente mediante la determinación de los parámetros de C e IM, definiendo respectivamente los ratios  $(C/B)_C$  y  $(C/B)_{IM}$ .

En la Tabla 13 se muestran los resultados de  $(C/B)_C$  y  $(C/B)_{IM}$  obtenidos para los ADITOR M y ADITOR STD.

**Tabla 13.- Resultados de C/B para los aditivos de molien- da estudiados.**

Aditivo	Precio relativo	Relación coste/beneficio	
		$(C/B)_C$	$(C/B)_{IM}$
ADITOR M	0,58	0,42	0,55
ADITOR STD	1,00	0,78	0,99

Los cálculos realizados mostraron cómo el ADITOR M disminuyó de forma drástica la relación C/B del ADITOR STD, como resultado de la contribución de dos factores fundamentales: su menor precio (un 42% inferior) y las prestaciones mostradas como coadyuvante de molienda, que fueron ligeramente superiores a las del ADITOR STD. Ello se tradujo en un valor de beneficio potencial ~45% superior al de la formulación tradicionalmente empleada, formulada en base a aminas y glicoles de síntesis.

Estas ventajas mostradas por el ADITOR M pueden ser interpretadas bajo diferentes puntos de vista, en función de los objetivos del cliente. Así, a modo de ejemplo, podemos afirmar que la relación C/B mostrada por el ADITOR M puede permitir una sobredosificación del producto del 72% (igualando el coste/Tm de cemento), respecto a una dosificación estándar del ADITOR STD, lo que puede originar una importante ganancia de rendimiento en el sistema de molienda industrial.

A modo de conclusión, por todo lo expuesto anteriormente, PROQUICESA está en disposición de afirmar que los aditivos de su nueva familia ADITOR® M, cuya formulación incorpora algunas especies químicas derivadas de subproductos de diversos procesos industriales, ofrecen una importante ventaja técnico-económica respecto a los aditivos coadyuvantes de molienda tradicionalmente empleados.

Finalmente, es necesario señalar que en la actualidad algunas de las formulaciones de la nueva línea ADITOR® M de PROQUICESA ya se están empleando de manera regular en fábricas de cemento españolas, e igualmente, están siendo probadas a nivel industrial en otras instalaciones, habiendo alcanzado hasta el momento en todos los casos unos excelentes resultados, tanto en cuanto a sus prestaciones como coadyuvantes de molienda, como en cuanto al elevado ahorro económico en los costes de producción que proporcionan al cementero, refrendando así los resultados obtenidos a escala de planta piloto durante su proceso de desarrollo.

## 4. Conclusiones

En el marco de la investigación llevada a cabo por el Departamento de I+D+i de PROQUICESA para el diseño de



aditivos coadyuvantes de molienda de bajo coste, el análisis de los resultados obtenidos en el estudio que aquí se presenta pone de manifiesto la absoluta idoneidad técnica y económica de las formulaciones desarrolladas para la nueva familia de aditivos ADITOR® M, tanto a nivel de planta piloto, como a nivel industrial.

De todo lo expuesto anteriormente, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- La metodología experimental desarrollada en el Departamento de I+D+i de PROQUICESA, resultó adecuada para la determinación de las prestaciones como coadyuvantes de los aditivos de molienda diseñados, presentando de forma general un  $IC_{95\%}$  inferior a la variación originada por los aditivos en los parámetros de respuesta seleccionados. Por tanto, los resultados obtenidos se pueden considerar fiables y representativos de la práctica industrial.
- Las formulaciones desarrolladas por PROQUICESA para la nueva familia de aditivos de molienda de bajo coste, permitieron incorporar a la composición tradicional de este tipo de productos especies químicas obtenidas como subproductos industriales, sin alterar la estabilidad química del aditivo ni modificar significativamente las propiedades físicas y químicas del mismo, así como tampoco su peligrosidad o las recomendaciones referentes a su manipulación y almacenamiento.
- Las prestaciones como coadyuvante de molienda obtenidas con el ADITOR M, resultaron superiores a las del ADITOR STD (referencia de las formulaciones tradicionales, basadas en la combinación de especies de síntesis, derivadas de aminas y glicoles), poniendo de manifiesto el acierto en la elección y combinación de dichas especies en la formulación del ADITOR M.
- La formulación desarrollada por PROQUICESA para el ADITOR M permitió crear un aditivo coadyuvante para la molienda de cemento capaz de igualar, o incluso superar, las prestaciones técnicas de un aditivo tradicional, pero con un coste muy inferior.

- La incorporación del ADITOR M a la molienda de cemento, no alteró significativamente los parámetros de calidad del cemento fabricado (fraguados, RC, etc.), observándose una influencia sobre dichos parámetros análoga a la ejercida por los coadyuvantes de molienda tradicionales implantados en el mercado.
- El nuevo ADITOR M demostró un potencial de ahorro en la relación coste/beneficio superior al 40%, respecto a la referencia elegida de los aditivos de molienda tradicionales.

Por todo lo expuesto anteriormente, y ante la actual situación del mercado cementero español, la nueva familia de aditivos de molienda de bajo coste ADITOR® M de PROQUICESA, se postula como una excelente solución técnico-económica, ya que permite alcanzar una drástica reducción de los costes de molienda sin afectar a la calidad del cemento fabricado, rentabilizando de ese modo el citado proceso de manera muy notable.



[1] <http://www.oficemen.com>

[2] Jerknavorian, A.A. et col., "Determination of grinding aids in Portland cement by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry". Cement and Concrete Research, 1998, 28 (9), 1335-1345.

[3] Katsioti, M. et col., "Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance". Construction and Building Materials, 2009, 23, 1954-1959.

[4] Bravo, A. et col., "Grinding aids: a study on their mechanism of action". ICCI 2003, Durban (South Africa), 2003.

[5] Gartner, E. And Myers, D., "Influence of Tertiary Alkanolamines on Portland Cement Hydration". Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76 (6), 305-319.

- [6] Teoreanu, I. and Guslicov, G., "Mechanisms and effects of additives from the dihydroxy-compound class on Portland cement grinding". Cement and Concrete Research, 1999, 29, 9-15.
- [7] Hasegawa, M. et col., "The effect of liquid additives on dry ultrafine grinding of quartz". Powder Technology, 2001, 114, 145-151.
- [8] Hasegawa, M. et col., "Effect an behavior of liquid additive molecules in dry ultrafine grinding of limestone". Kona, 2006, 24, 213-221.
- [9] Fuerstenau, D.W. and Abouzeid, A.-Z.M., "The energy efficiency of ball milling in comminution". International Journal of Mineral Proccesing, 2002, 67, 161-185.
- [10] Kheifets, A.S. and Lin, I.J., "Energetic approach to kinetics of batch ball milling". International Journal of Mineral Processing, 1998, 54, 81-97.
- [11] Kotate, N. et col., "Experimental study on the grinding rate constant of solid materials in a ball mill". Powder Technology, 2002, 122, 101-108.
- [12] Kotate, N. et col., "Experimental investigation on a grinding rate constant of solid materials by a ball mill-effect of ball diameter and feed size". Powder Technology, 2004, 143-144, 196-203.
- [13] Touil, D. et col., "The specific selection function effect on clinker grinding efficiency in a dry batch ball mill". International Journal of Mineral Processing, 2008, 87, 141-145.
- [14] Rajendran-Nair, P.B. and Paramasivam, R., "Effect of grinding aids on the time-flow characteristics of the ground product from a batch ball mill". Powder Technology, 1999, 101, 31-42.
- [15] Hosten, C. And Avsar, C., "Grindability of mixtures of cement clinker and trass". Cement and Concrete Research, 1998, 28 (11), 1519-1524.
- [16] Deniz, V., "A study on the specific rate of breakage of cement materials in a laboratory ball mill". Cement and Concrete Research, 2003, 33, 439-445.
- [17] Deniz, V., "Breakage properties of porous materials by ball milling". The 19<sup>th</sup> International Mining Congress and Fair of Turkey, IMCET2005, Izmir, Turkey, June 09-12, 2005.
- [18] <http://www.proquicesa.com>
- [19] Pérez-Velázquez, A. et col., Desarrollo de aditivos de molienda aumentadores de las resistencias a compresión iniciales para cementos portland con puzolanas. Cemento Hormigón, 2007, 902, 14-30.
- [20] Hawkins, P. et col., "The use of limestone in Portland cement: a state-of-the-art review". Engineering Bulletin 227, Pórtland Cement Association, 2003.
- [21] Reschke, T. Et col., "Influence of the granulometry and reactivity of cement and additions on the development of the strength and microstructure of mortar and concrete". Concrete Technology Reports, 1998-2000 (VDZ), 2001, 25-38.