

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA

**“DESARROLLO DE UN METODO PARA EVALUAR EN EL
LABORATORIO LA QUEMABILIDAD DE LA HARINA
CRUDA EN LA PRODUCCION DE CLINKER”**

INFORME DE TESIS

PRESENTADO POR:

FAUSTO LEOVEL CANO TELLO

PARA OPTAR AL TITULO DE

QUIMICO

GUATEMALA, MARZO DE 2002

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
Biblioteca Central

DL

06

T(677)

JUNTA DIRECTIVA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA

Decana	Licda. Hada Marieta Alvarado Beteta
Secretario	Lic. Oscar Federico Nave Herrera
Vocal I	Dr. Oscar Manuel Cobar Pinto
Vocal II	Dr. Rubén Dariel Velásquez Miranda
Vocal III	Dr. Federico Adolfo Richter Martínez
Vocal IV	Br. César Alfredo Flores López
Vocal V	Br. Manuel Aníbal Leal Gómez

AGRADECIMIENTO

A Mis Padres:

María Elena Tello Valiente.

Gracias a su sacrificio he llegado a ser lo que soy.

Fausto Leovel Cano Alvarado.

(Q.E.P.D)

A mis Hermanos:

Con respeto.

A quienes han colaborado en mi formación profesional y en la elaboración de este documento.

"Cuando en el mundo aparece un verdadero genio,
puede identificársele por este signo: todos los
necios se conjuran contra él.

Johnathan Swift

"THOUGHTS ON VARIUS SUBJECTS, MORAL AND DIVERTING"

INDICE

RESUMEN.....	1
INTRODUCCION.....	2
ANTECEDENTES.....	4
JUSTIFICACION.....	13
OBJETIVOS.....	14
HIPOTESIS.....	15
MATERIALES Y METODOS.....	16
RESULTADOS.....	25
DISCUSION DE RESULTADOS.....	41
CONCLUSIONES.....	50
RECOMENDACIONES.....	51
REFERENCIAS.....	52
ANEXOS.....	54

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Tiempo de Filtración T ₁₂₅	25
Tabla 2: Tiempo de Filtración A ₄₅	25
Tabla 3: Caudal en Filtración.....	26
Tabla 4: Reproducibilidad en Método de Finezas T ₁₂₅	26
Tabla 5: Reproducibilidad en Método de Finezas A ₄₅	27
Tabla 6: Método de Quemabilidad con pastillas.....	27
Tabla 7: Temperatura óptima de quemabilidad.....	28
Tabla 8: Análisis de Oxidos en XRF Horno No. 2.....	31
Tabla 9: Análisis de Muestras Alimentador No. 2.....	32
Tabla 10: Análisis Estadístico Modelo de Quemabilidad.....	33
Tabla 11: Análisis de óxidos del alimentador No. 2.....	34
Tabla 12: Quemabilidad óptima Horno No. 2.....	35
Tabla 13: Coeficientes de correlación.....	37
Tabla 14: Coeficientes de correlación con modelo mejorado ..	42

INDICE DE GRAFICAS

Gráfica 1: Cal Libre vrs. Temperatura.....	29
Gráfica 2: Cal Libre vrs. Tiempo.....	31
Gráfica 3: Comportamiento de quemabilidad Horno 2.....	36
Gráfica 4: Kcal/kg vrs. Cal Libre Relativa.....	38
Gráfica 5: Kcal/kg vrs. Cal libre real.....	39
Gráfica 6: Comportamiento cal libre teórica Horno No.2.....	40
Gráfica 7: Modelo de Quemabilidad (A_{45} y T_{125} no incluidas)..	41

RESUMEN

Se determinó la quemabilidad de la harina cruda por un período de 30 días, con lo que se obtuvo información acerca de cómo se relaciona la cal libre real del proceso, la cal libre teórica y el consumo de combustible con la utilización de la cal libre relativa para el horno número 2 de la planta San Miguel de Cementos Progreso, S.A. durante el período comprendido del 10 de marzo del 2001 al 12 de abril del 2001. De esta forma se estableció la fórmula que predice la cantidad necesaria de combustible utilizado (bunker) y su eficiencia para determinada cal libre relativa, optimizando de esta forma el proceso de producción de clinker sin afectar la calidad del mismo.

Se evaluó la relación entre las variables químicas LSF (índice de saturación de cal), Ms (modulo de sílice) y la finura del material utilizado, por medio de la preparación de muestras de diferente finura y parámetros químicos LSF y Ms, para luego quemar a 1400°C y determinar el contenido de óxido de calcio (LCaO). Con esto se obtuvo el modelo de quemabilidad teórico (LCaO teórica = $0.2914LSF + 0.9885Ms + 0.2037A_{45} + 0.0992T_{125} - 29.9663$), con un coeficiente de correlación $R = 0.9935$ y un error estándar de 0.1861.

Este modelo proporciona información sobre la naturaleza mineralógica de la materia prima y a la vez permite determinar los valores de las variables necesarios para obtener una optimización en el consumo térmico sin alterar la calidad del clinker producido.

INTRODUCCION

El clinker, como componente principal del cemento, es producto de la reacción de materiales de origen natural; como el esquisto, el cual posee un alto contenido de óxido de silicio y caliza (Harina Cruda). Estos materiales son expuestos a una temperatura máxima de clinkerización de 1350°C en un horno horizontal rotatorio. La proporción de los componentes para el proceso está determinada por la relación del óxido de calcio y los óxidos de sílice, aluminio y hierro (LSF); y también por la relación del óxido de sílice con los óxidos de aluminio y hierro (Ms).

La fineza óptima de la harina cruda para una operación estable de producción y calidad del clinker es determinada por la mineralogía del material crudo y los parámetros químicos LSF (índice de saturación de cal) y Ms (modulo de sílice). Una molienda insuficiente puede producir una porción indefinida de tamaño de partícula que requiere de mayor combustible para el quemado y, asimismo, una molienda excesivamente fina, a la vez permite bajas temperaturas de clinkerización y una restricción de salida del clinker como resultado del incremento de la pérdida del polvo o reciclaje del mismo dentro del sistema, así como aglomeraciones en el sistema que pueden ocasionar paradas indeseables.

No existe ningún modelo en la empresa cementera nacional que pueda determinar mediante un método confiable y reproducible, a nivel de laboratorio, la relación existente entre la fineza del material, los parámetros químicos LSF y Ms con la cantidad de óxido de calcio libre luego de la

reacción de clinkerización y el consumo de combustible para el proceso.

La quemabilidad de la harina cruda puede definirse como la facilidad de convertir harina cruda en clinker, la cual se mide teniendo en cuenta el porcentaje de óxido de calcio que no reaccionó (cal libre) de acuerdo a un procedimiento de quemado específico. La quemabilidad de la harina cruda predice valores de cal libre, los cuales a su vez permiten hacer cambios en la química del material o en la molienda del mismo, para mantener una operación constante optimizando así la energía en los hornos.

Se han presentado modelos estadísticos basados en parámetros químico-mineralógicos (1) que tratan de predecir la cantidad de cal libre en el proceso de clinkerización, así como también la fineza de la harina cruda, que determina las porciones de tamaño mayor de caliza y cuarzo que a su vez difícilmente se queman. En base a pruebas de laboratorio se determinó la aplicabilidad del modelo teórico propuesto y la relación del mismo al proceso que se realiza actualmente a nivel industrial.

ANTECEDENTES

1. Cemento Portland.

Este nombre es característico de un tipo de cemento hidráulico de silicatos calcinados de calcio, en su mayoría.(2)

En 1824 el inglés José Aspdin calcinó una mezcla de cal apagada y arcilla, obtuvo un producto hidráulico, sin cal en libertad, al que llamó cemento Portland porque una vez endurecido, se asemeja mucho en color y dureza a la piedra de construcción de Portland.(2)

En la fabricación del cemento Portland se emplean distintas materias primas: calizas, creta, margas y materiales con alto contenido de sílice como areniscas, arcillas, esquistos arcillosos (rocas de composición poco definida representadas por hojas o laminas delgadas). Los materiales crudos (harina cruda) deben mezclarse entre sí de modo que las proporciones de óxido de calcio, sílice, aluminio, y óxido férrico deben mantenerse cerca de ciertos límites definidos, y otros constituyentes, como el magnesio, y los álcalis, no deben exceder ciertos límites. Los materiales deben ser triturados y molidos hasta alcanzar una fineza cercana a la del cemento.(3)

En la fabricación del cemento Portland se ha realizado un gran progreso al instalar los hornos giratorios perfeccionados, pues se ha conseguido acortar mucho el tiempo de fabricación del mismo, así como un control más eficiente del combustible utilizado. Mientras que con los antiguos hornos la cocción duraba de ocho a veinte horas, el proceso

de cocción en los hornos giratorios no dura más de una hora. El funcionamiento de estos hornos es puramente mecánico, exige poca labor manual, no requiere gran habilidad por parte de los operarios, y la producción de cemento no está sujeta a la variabilidad del clima. Aun cuando los hornos rotatorios pueden tener diversa disposición y distinto tamaño, en general, los más modernos están formados por un cilindro o tambor de hierro de 45 a 50 m de longitud, dispuestos con una inclinación de 6° con respecto al horizonte, giran alrededor de un eje y están revestidos de material refractario o de cemento mismo. El diámetro suele ser de 2.4 m, con lo que se consigue aprovechar mejor el calor de los gases calientes, ya que así se logra disminuir la velocidad de los gases. Por la parte superior del horno, que está comunicado con la chimenea, se introduce el material que se quiere calcinar, en forma de polvo. La entrada del combustible (bunker) se consigue mediante la inyección del mismo con una corriente de aire, graduada de modo que arrastre una cantidad adecuada de combustible, el cual arde inmediatamente al llegar al horno. El control del combustible y de la carga del material crudo se realiza inyectando más combustible si se necesita quemar el material para obtener un clinker con un contenido de cal libre por abajo del 2%.(4)

2. Quemabilidad de harina cruda del cemento.

Durante la quemabilidad, los materiales crudos son combinados en fases características que se asocian con el término Cemento Portland. La coexistencia y naturaleza de los componentes conducen a la obtención de un producto sintético distintivo, el cual es denominado clinker (silicatos

complejos de Ca, Al y Fe). Las fases constitutivas del clinker se dan raramente en la naturaleza. (Ref. 2)

Cuatro factores son fundamentales en la producción de clinker: (2)

- Una formulación adecuada de las materias primas
- Un estado apropiado de los constituyentes crudos, en cuanto a fineza y homogeneidad
- La temperatura y duración de quemado
- Las condiciones de enfriamiento del clinker

Durante los últimos años, algunos procesos han cambiado severamente. Brevemente, los cambios en la tecnología de producción incluyen:

- Métodos de molienda con control de la distribución del tamaño de la partícula de la harina cruda. (2)
- Incorporación de materiales secundarios apropiados como parte de la alimentación del clinker. Estos pueden incluir aditivos (tales como escorias, desperdicios de combustibles, caucho, etc.), los cuales son incorporados al clinker (2)
- Amplio uso de procesos semi-secos, en asociación con precalentadores, para economizar combustible. (2)

Christensen, Fundal y Kock (1), entre otros, realizaron pruebas de quemabilidad en laboratorio y comprobaron la relación existente entre los parámetros químicos LSF y Ms,

así como también la fineza de las distintas porciones del material crudo.

La quemabilidad de la harina cruda se define como el porcentaje de óxido de calcio libre sin reaccionar, denominado cal libre (LCaO), que resulta después de quemar la harina cruda de acuerdo al procedimiento específico.(1)

La quemabilidad está en función de la composición química, de la mineralogía y de la fineza de los componentes.

$$\%CaO=F(\text{composición química, fineza, mineralogía})$$

Una forma conveniente de caracterizar la composición química de la harina cruda es utilizando LSF y Ms.

En donde:

LSF: índice de saturación de cal.

Eq. 1

$$\frac{CaO}{2.8 * SiO_2 + 1.2 * Al_2O_3 + 0.65 * Fe_2O_3} * 100$$

MS: módulo de sílice.

Eq. 2

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

En donde los valores de los óxidos están expresados en porcentaje de peso en peso.

Como resultado de las diferencias en la molturabilidad (distribución del tamaño de las partículas) de los materiales

crudos, la composición química de las diferentes fracciones de tamaños de la harina cruda puede ser diferente.(5)

La influencia de la mineralogía de la harina cruda, y en particular la influencia relativa de los granos de calcita y sílice en el nivel de cal libre remanente después de quemar la harina cruda a 1400° C, fue cuantificada por Christensen en 1978 y por Fundal en 1979. Las partículas de cuarzo mayores a 44 micrones tienden a dificultar la combinación en la reacción, al igual que las partículas de calcita mayores de 125 micrones, lo que implica que la facilidad de combinación de la calcita es menor y es necesario mantener un tamaño de partícula por debajo de los 125 micrones.

Más recientemente, en 1996, Fundal (1) refinó exitosamente el modelo predictivo mediante la introducción de los gránulos de la proporción heterogénea en la composición química de la fracción fina.(1)

La idea de cuantificar la heterogeneidad de la harina cruda en el análisis químico de las diferentes fracciones de tamaño y relacionarlo al comportamiento de sinterización fue utilizado por Dreizler y Schafer en 1990 y adoptado por Johansen en su estudio de la quemabilidad presentado en el 2000, tomando en cuenta los parámetros químicos LSF, Ms, la presencia de calcita gruesa mayor a 125 micrones, partículas de cuarzo mayores de 45 micrones y partículas mayores de 45 micrones que no sean de cuarzo.(6)

3. Quemabilidad de la harina cruda a 1400°C.

En 1974, Kock (5) presentó un modelo estadístico basado en parámetros químico-mineralógicos, teniendo en cuenta asimismo la fineza de la harina cruda. Christensen, en 1981 (5), indicó que la cal libre en el clinker, con LSF menor a 100, se debe a microhomogeneidades (composición química) y macrohomogeneidades (fineza de materiales), y que ambos deben ser considerados separadamente proponiendo un modelo estadístico basado en LSF y Ms para determinar la cal libre debida a microhomogeneidades y sugirió una aproximación empírica para la otra parte (macrohomogeneidades). El modelo requería la estimación de la cantidad presente de ciertos minerales como la calcita, el cuarzo, y el residuo insoluble en ácido en varios tamices. El modelo propuesto es:

$$CaO_f = 0.33(LSF + 5.1Ms - 107) + 0.93SiO_2^{+44} + 0.56CaCO_3^{+125} + 0.2Aq^{+44}$$

Eq. 3

En donde:

CaO_f = cal libre en clinker luego de quemar a 1400°C por 30 minutos.

SiO_2^{+44} = porcentaje de cuarzo mayor a 44 μm .

$CaCO_3^{+125}$ = porcentaje de calcita mayor a 125 μm .

0.2 Aq^{+44} = porcentaje del residuo insoluble en ácido, el cual corresponde a cuarzo mayor a 44 μm .

Los últimos tres términos de la ecuación predicen el contenido de cal libre proveniente del tamaño de los minerales o macrohomogeneidades (finura), mientras que el primer término da una estimación estadística de la cal libre proveniente de microhomogeneidades. (5)

Recientemente, en el 2000, Vagn Johansen (6) propone un modelo teórico basado en pruebas de quemabilidad realizadas con harina cruda a 1400 °C durante 30 minutos, del cual no existe publicación de su metodología, en el que relaciona los parámetros químicos LSF y Ms con la fineza de los materiales (presencia de calcita gruesa y cristales gruesos de cuarzo). La cal libre en el clinker producido se correlaciona a LSF, Ms y el contenido de partículas gruesas de caliza mayores de 125 micrones, cuarzo mayor a 45 micrones y el contenido de material mayor a 45 micrones que no sea cuarzo, de acuerdo al siguiente modelo matemático:

$$\%CaO_{1400} = 0.31(LSF - 100) + 2.18(Ms - 1.6) + 0.33K_{125} + 0.73Q_{45} + 0.34R_{45}$$

Eq. 4

En donde:

K_{125} = el porcentaje de granos mayores a 125 μm .

Q_{45} = el porcentaje de partículas de cuarzo mayores a 45 μm en el residuo insoluble.

R_{45} = el porcentaje de granos mayores a 45 μm en el residuo insoluble que no sean de cuarzo.

K_{125} fue determinado microscópicamente en el residuo retenido en una malla de 125 μm .

Q_{45} y R_{45} fueron determinados en el residuo en 45 μm , luego de la digestión en ácido acético al 20% para eliminar el contenido de calcita presente.

Por último, Johansen (6) realizó pruebas quemando la harina cruda a 1400°C durante 30 minutos, relacionando los

parámetros LSF, Ms, el residuo total en 125 μm (T_{125}) y el residuo ácido-insoluble total en 45 μm (A_{45}) y logró encontrar la siguiente relación con el contenido de cal libre:

$$\%CaO_{1400} = 0.35(LSF - 96) + 1.58(Ms - 1.6) + 0.55A_{45} + 0.12T_{125}$$

Eq. 5

En donde:

A_{45} = residuo insoluble total de la harina cruda del retenido en 45 μm , por vía húmeda, luego de la digestión en ácido acético al 20%.

T_{125} = residuo total de la harina cruda en 125 μm por vía húmeda. (6)

Johansen (6) continuó su estudio en el proceso real de producción de clinker relacionando la cal libre teórica ($LCaO_{1400^\circ}$) obtenida en base a su modelo y la cal libre real ($LCaO$ real) del clinker medida en el laboratorio, a la que llamó Cal Libre Relativa (CaOR):

$$CaOR = \frac{\%CaO_{1400^\circ(teo)}}{\%LCaO}$$

Eq. 6

Y encontró que para un horno en particular, se puede determinar la forma en la que se prepara y quema la harina cruda a partir de la medición de la cantidad de LCaOR. (6)

Johansen (6) también menciona que puede existir una relación entre la Cal Libre Relativa y el combustible utilizado en la producción, y que a su vez la cal libre real del proceso no posee una buena correlación con el combustible, debido a las variaciones de la composición química y la finura del material. Estos factores hasta ahora no se han podido relacionar con la cal libre del clinker.

JUSTIFICACION

En la producción de clinker en la industria cementera nacional no se ha tratado de obtener, en estudios anteriores, un modelo que relacione la composición química y la fineza del material utilizado como materia prima, con la cal libre presente luego del proceso de clinkerización, así como determinar si existe alguna relación entre el combustible utilizado y la cal libre luego del proceso de clinkerización.

Por lo tanto, es necesario desarrollar un modelo teórico que relacione la cal libre con las variables LSF, Ms, y finura de caliza y cuarzo.

Gracias al mismo será posible la optimización en la producción de harina cruda sobre una base científica demostrable y reproducible en laboratorio, la cual pueda brindar un mayor conocimiento sobre la influencia de las variables (LSF, Ms y finura de caliza y cuarzo) en la calidad del proceso de clinkerización.

Indirectamente, este nuevo modelo podrá contribuir al logro de una disminución en la finura de la harina cruda, con el consiguiente ahorro en la energía de los molinos, al utilizar una harina cruda con un mayor tamaño de partícula; también podrá utilizarse de una manera más eficaz la energía térmica de los hornos, relacionando la cal libre teórica con la real y luego con el consumo de energía en el horno, sin que afecte considerablemente la quemabilidad y calidad del clinker.

OBJETIVOS

a. Generales:

- Determinar la influencia de:
 - a) composición química.
 - b) finura de materiales (caliza y partículas de cuarzo), sobre la proporción de cal libre luego de la reacción de clinkerización.

b. Específicos:

- Validar el método de quemabilidad para la harina cruda mediante el desarrollo de un modelo a partir de pruebas en el laboratorio.
- Determinar la relación existente entre la energía térmica del horno y el modelo de quemabilidad propuesto.

HIPOTESIS.

Existe una relación directa entre la cal libre del clinker y las variables: LSF, Ms y contenido de caliza y cuarzo.

MATERIALES Y METODOS

1. Universo y muestra.

a. Universo de trabajo:

Harina cruda de los alimentadores de los hornos de la planta San Miguel de Cementos Progreso, S.A.

b. Muestra:

Se utilizaron muestras de promedios diarios de harina cruda de los alimentadores de los hornos, durante un período no superior a 30 días.

2. Materiales.

a. Equipo:

- Equipo de Fluorescencia de Rayos X.
- Mufla Thermoline.
- Tamices 45 μm y 125 μm .
- Agitador magnético.
- Bureta automática.
- Molino de discos Hertzog.
- Soportes de metal.
- Crisol de platino/oro de 25 ml.
- Molde de platino/oro de 30 mm de diámetro.
- Recipiente de vidrio de 10 ml de capacidad.

b. Cristalería.

- Beakers de 500 ml.
- Erlenmeyer de 250 ml.
- Beakers de 250 ml.

- Vidrios de reloj.
- Agitadores de vidrio.

c. Reactivos.

- Etilenglicol.
- Acido acético.
- Acetato de amonio.
- Fenolftaleína.
- Etanol.
- Metaborato de litio. (Flux)
- Yoduro de potasio.

3. Metodología.

3.1 Estandarización del método para evaluar la fineza de la harina cruda.

En esta sección se determinan las condiciones óptimas para el desarrollo de la metodología de análisis de residuos en 125 μm y 45 μm .

3.1.1 Determinación del tiempo de filtración para el residuo insoluble total en 125 μm (T_{125}).

En este caso se utilizó un tamiz metálico con forma cilíndrica de 10.5 cm de alto y 10 cm de diámetro, conteniendo una malla con 125 μm de luz (mesh 120), filtrando por vía húmeda 5 g de la harina cruda seca durante 1, 3, 5, 10 y 15 minutos, secada posteriormente a 110°C durante 20 minutos.

3.1.2 Determinación del tiempo de filtración para el residuo insoluble en 45 μm (A_{45}).

El tamiz metálico utilizado posee 10 cm de alto y 10.5 cm de diámetro conteniendo una malla de 45 μm (mesh 325), utilizando 5 g de harina cruda se determinó el tiempo óptimo filtrando durante 2, 3, 5, 10 y 15 minutos.

3.1.3 El efecto de la presión del agua utilizada para la filtración fue determinado de la siguiente manera:

5 g de harina cruda fueron colocados en el tamiz 45 μm y 125 μm , utilizando distintos flujos de corriente (2.5, 3.75, 4.5 y 6 lt/min), se calculó el residuo para cada uno de los ensayos.

3.1.4 Reproducibilidad del método para determinar la fineza en 45 y 125 μm :

Una muestra de 500 g de harina cruda fue homogeneizada en un cuarteador mecánico, de donde se obtuvieron 3 lotes de muestra a los que se les determinó por triplicado la fineza en 45 μm y 125 μm respectivamente, utilizando el mismo caudal, tiempo de filtración, temperatura y tiempo de secado.

3.2 Método de Residuo insoluble en 125 μm . T_{125}

Significancia y uso: este método determina la proporción de calcita mayor a 125 micrones presente en la harina cruda.

Calibración: se utiliza un estándar NIST 1004a (ver certificado en anexos), pesando la totalidad del contenido del frasco, transfiriendo cuantitativamente el

material, y luego moviendo el tamiz de forma circular, obteniendo en un papel limpio el material de diámetro menor. Pesar el residuo y calcular el factor de acuerdo a los valores presentados por el certificado de dicho estándar.

Procedimiento: seleccionar 5 g de harina cruda seca. Lavar el material a través del tamiz con el uso de una corriente de agua. La velocidad del agua puede incrementarse, pero no debe aumentarse de tal manera que produzca pérdidas de material por salpicaduras. Continuar el lavado durante 3 minutos exactos. Secar el residuo en el tamiz a una temperatura entre 100 y 110°C durante 20 minutos. Enfriar el tamiz y luego con una brocha de cerdas suaves remover el residuo del tamiz y pesarlo en una balanza con una exactitud de 0.0001 g.

Cálculos: Calcular el porcentaje de residuo retenido, basado en el peso original del material, de la siguiente forma:

$$T_{125} = \frac{Pr}{Pm} * F$$

Eq. 7

En donde

T_{125} = porcentaje de retenido en 125 micrones.

Pr = peso del residuo.

Pm = peso de la muestra y

F = factor del Tamiz utilizado.

3.3 Método de Residuo ácido-insoluble en 45 μ m.

Significancia y uso: este método determina la proporción de cuarzo mayor a 45 micrones.

Calibración: se utiliza un estándar NIST 1004a pesando la totalidad del contenido del frasco, transfiriendo cuantitativamente el material, el tamiz se mueve de forma circular y se obtiene, en un papel limpio, el material de diámetro menor. Pesar el residuo y calcular el factor de acuerdo a los valores presentados por el certificado de dicho estándar.

Procedimiento: pesar 5 g de harina cruda seca. Transferir la muestra a un erlenmeyer de 250 ml y agregar 50 ml de agua y 50 ml de ácido acético glacial. Calentar la mezcla en una estufa Corning hasta que no se produzca más CO₂ (aproximadamente 4 horas). Transferir cuantitativamente el material al tamiz de 45 micrones. Lavar, moviendo el tamiz de forma circular, con una corriente de agua proveniente del grifo. Mantener la velocidad del agua constante y evitar que se produzcan pérdidas de material por salpicaduras, durante 2 minutos exactos. Secar la muestra en un horno de convección entre 100 y 110° C durante 20 minutos. Enfriar el tamiz y luego con una brocha de cerdas suaves remover el residuo del tamiz y pesarlo en una balanza con una exactitud de 0.0001 g.

Cálculos: el retenido se calcula de la siguiente manera:

$$A_{45} = \frac{Pr}{Pm} * F$$

Eq. 8

A₄₅= porcentaje del residuo ácido-insoluble en 45 micrones.

Pr= peso del residuo.

Pm= peso de la muestra y

F= factor del tamiz utilizado.

3.4 Cal libre en clinker. Método con acetato de amonio/etilenglicol, ASTM C114¹.

En los ensayos con clinker, el parámetro principal que indica que la reacción de clinkerización se ha llevado a cabo es la cantidad de óxido de calcio o cal libre, la cual se determina de la siguiente manera:

1g de clinker debe molerse durante 2 minutos y agregarle 50 ml de etilenglicol (calentado a 80°C) y 2 ml de fenolftaleína al 0.1%, calentando y agitando la solución. Luego se titula con una solución valorada de acetato de amonio hasta observar un cambio de color (rosa a gris).

3.5 Análisis de óxidos por Fluorescencia de Rayos X¹.

Para este método se pesa 1.53 g de harina cruda, y el Flux de acuerdo a su pérdida al fuego, utilizando una relación de Flux : muestra igual a 5 : 1. Se mezcla y se homogeneiza en un frasco de vidrio, luego se agregan dos gotas de una solución de yoduro de potasio al 10 % al crisol, distribuyéndolo completamente y agregándolo al material. El crisol se introduce en la mufla a una temperatura de 1100°C durante 3 minutos, después de 5 minutos se introduce el molde dentro de la mufla y en el minuto 7 se agrega el material fundido dentro del molde. Se enfría la pastilla y se analiza en el programa correspondiente (QCX). Los resultados son reportados en porcentaje p/p y se calculan los valores LSF Y Ms.

¹Análisis de rutina para la industria de producción de cemento.

3.6 Método de quemabilidad teórica:

3.6.1 Materia prima:

La materia prima utilizada en la investigación proviene del alimentador del horno, en promedios de 24 horas (muestra compuesta).

Inicialmente se determinó la forma adecuada de preparación de la muestra. Utilizando 2 g de harina cruda se prepararon pastillas de 10 mm de diámetro y 5mm de alto agregando una cantidad suficiente de alcohol para formar una pasta, la cual es colocada en una prensa marca Parr, para formar la pastilla. Con la misma cantidad de muestra se prepararon nódulos (esferas) de aproximadamente 5 mm de diámetro, utilizando alcohol y formando la pasta en un vidrio de reloj; se le dió forma esférica a ésta con una espátula. Ambas muestras se secaron a 100° C y se quemaron a una temperatura de 1400° C durante 30 minutos. Analizando la cantidad de cal libre remanente (inciso 3.5) se obtuvo la mejor forma de preparación de la harina cruda.

3.6.3 La temperatura óptima de quemabilidad se determinó quemando pastillas de harina cruda a 1200°C, 1300°C, 1400°C durante lapsos de tiempo de 30 minutos, 60 minutos y 90 minutos a cada temperatura y se evaluó el porcentaje de cal libre como variable respuesta.

3.6.4 Se estableció la relación de las variables LSF, MS, residuos en 45 μm y 125 μm con la cal libre como variable respuesta:

Se quemó la harina cruda (tomada del proceso real) a la temperatura y tiempo encontrado en el inciso 3.6.3, utilizando amplios rangos de composición química y fineza de la harina cruda. Las pastillas fueron colocadas en el centro de una base de ladrillo refractario introduciéndolo en una mufla Thermoline 46100 a 1400° C. En el momento de introducir las muestras, la temperatura de la mufla desciende a 1200°C con lo que se emplean 30 minutos para que la mufla alcance de nuevo los 1400° C, y después de alcanzar dicha temperatura, la muestra se deja otros 30 minutos, con lo que el total de permanencia en la mufla asciende a 60 minutos. Los análisis de la harina cruda correspondientes fueron realizados según incisos 3.2, 3.3 y 3.5 para las finezas respectivas y los módulos LSF y Ms. La cal libre del clinker resultante se calculó por el método de etilenglicol/acetato de amonio (inciso 3.4). Esto determinó la correlación existente entre las variables propuestas y la cal libre obtenida luego del quemado.

3.7 Quemabilidad óptima para el horno:

3.7.1 Muestra:

La muestra de harina cruda se obtuvo del alimentador del horno con muestras compuestas de promedios de 24 horas, durante 30 días. También se

prepararon muestras compuestas de clinker con promedios de 24 horas.

3.7.2 Para el horno de producción se definieron las condiciones de producción. Se midió la cal libre real del clinker (inciso 3.4) y se determinaron los retenidos en 45 μm y 125 μm (incisos 3.2 y 3.3) y los parámetros químicos LSF y Ms de la harina cruda (inciso 3.5) del alimentador del horno No.2.

Finalmente, se determinó la relación de la cal libre teórica con la cal libre real medida en laboratorio, a la que se denomina Cal Libre Relativa (%CaOR), de acuerdo a la formula:

$$CaOR = \frac{\%CaO_{1400^{\circ}(teo)}}{\%LCaO}$$

Lo que proporciona información sobre el comportamiento del proceso en particular y sobre la variabilidad del clinker producido.

3.8 Diseño de la investigación.

1. Diseño de la metodología de análisis de la fineza del material.
2. Determinación del tiempo de residencia y temperatura para la reacción de clinkerización.
3. Aplicación del método a la producción diaria de harina cruda durante un período de 20 días de producción continua.
4. Validación del método.

RESULTADOS

1. Para el tiempo de filtración en los tamices se obtuvieron los siguientes resultados:

Tamiz T₁₂₅

Tabla 1

Tiempo de Filtración	Retenido %
1 minuto.	10.749
3 minutos.	9.411
5 minutos.	9.378
10 minutos.	9.342
15 minutos.	9.332

Tamiz A₄₅

Tabla 2

Tiempo de Filtración	Retenido %
1 minuto.	6.748
2 minutos.	5.410
5 minutos.	5.368
10 minutos.	5.312
15 minutos.	5.301

2. Para determinar el efecto de la presión del agua en el análisis de residuos se pueden observar los siguientes resultados.

Tabla 3

	CAUDAL
Fineza %	Lt/min
9.343328	2.50
9.332693	3.75
9.302164	4.50
9.173798	6.00

Promedio	9.287996
Desviación Estándar	0.078105
Coefficiente de Variación.	0.840929%

3. Reproducibilidad del método de finezas.

3.1 Retenido en 125 micrones (T_{125}).

Tabla 4

LOTE 1 %	LOTE 2 %	LOTE 3 %
9.748830	9.707282	9.625497
9.710698	9.59271	9.636724
9.657682	9.649228	9.555986

Promedio	9.653848
Desviación Estándar	0.060783
Coefficiente de Variación	0.629624%

3.2 Retenido en 45 micrones (A_{45}).

Tabla 5

LOTE 1 %	LOTE 2 %	LOTE 3 %
3.006596	3.031206	2.998440
3.046389	3.026580	3.035996
3.026389	3.006580	3.005996

Promedio	3.012534
Desviación Estándar	0.013058
Coefficiente de Variación	0.433487%

4. Método de quemabilidad teórica:

Los ensayos de quemabilidad con pastillas y nódulos fueron expuestos a 1400° C durante 30 minutos, dando como resultado los valores de cal libre siguientes:

Tabla 6

Preparación de Muestra	Cal libre %
Pastilla/etanol	8.456
Nódulo/etanol	9.125

5. Método de quemabilidad teórica:

5.1 Temperatura óptima de quemabilidad.

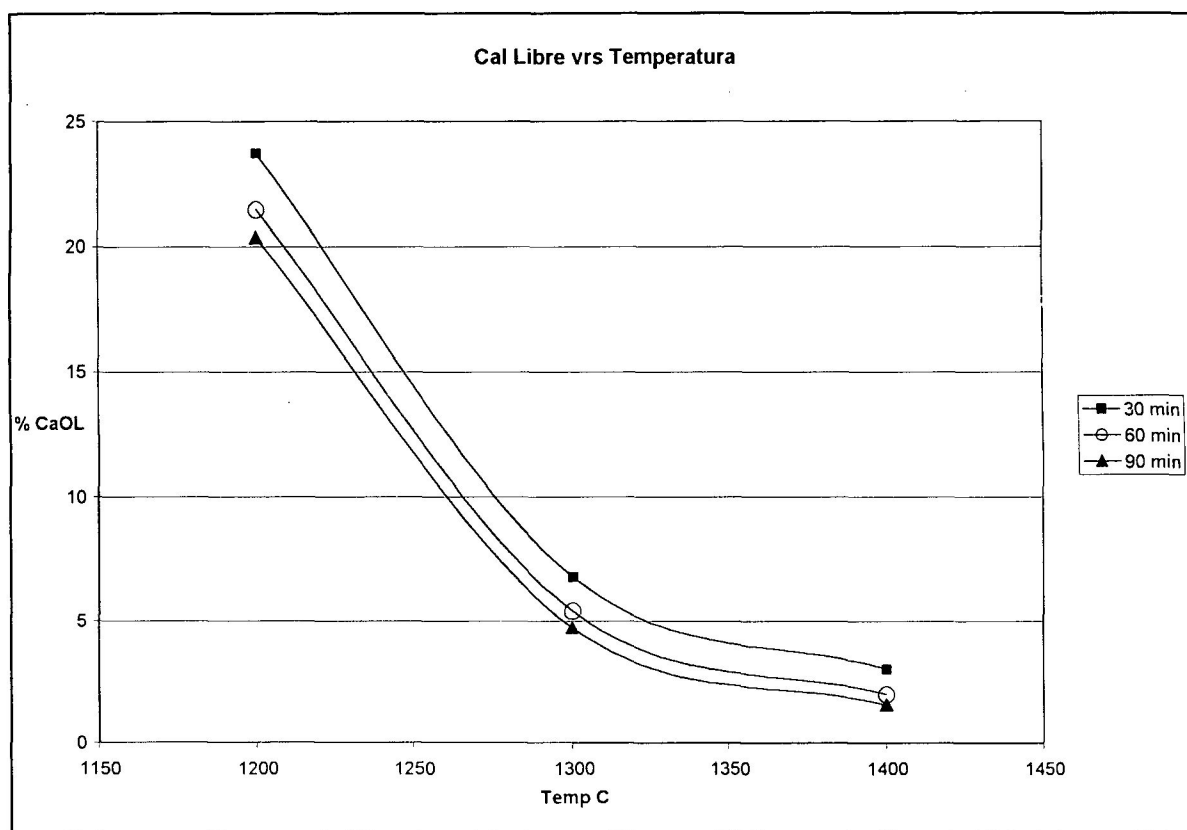
La relación entre la cal libre y la temperatura se muestra en la tabla siguiente:

Tabla 7

TIEMPO min	1200 C			1300 C			1400 C		
	CaOL	prom	stdev	CaOL	prom	stdev	CaOL	prom	stdev
30.000	23.699			6.851			2.977		
30.000	23.712			6.759			3.126		
30.000	23.800	23.74	0.05	6.785	6.80	0.05	2.992	3.03	0.08
60.000	21.606			5.354			2.024		
60.000	21.336			5.422			1.976		
60.000	21.483	21.47	0.13	5.445	5.41	0.05	1.968	1.99	0.03
90.000	20.343			4.519			1.647		
90.000	20.336			4.910			1.454		
90.000	20.402	20.36	0.04	4.748	4.73	0.20	1.569	1.56	0.10

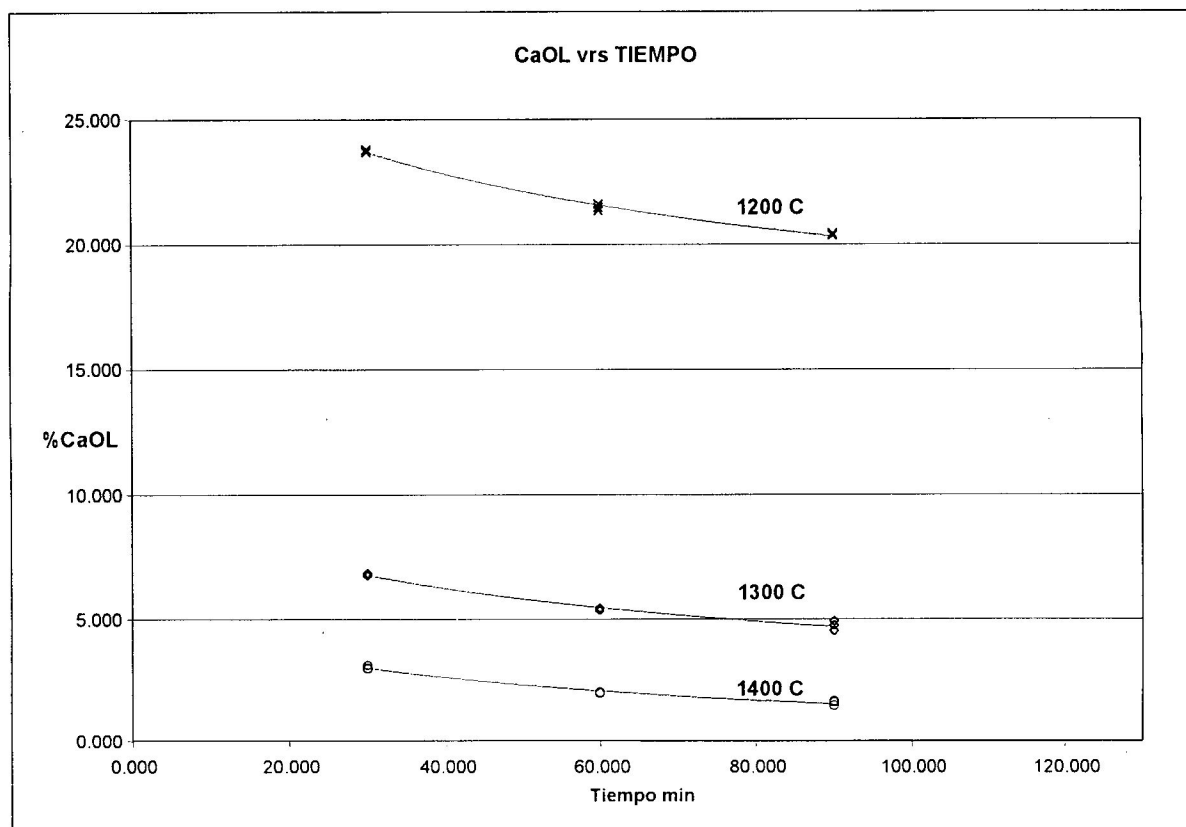
En la siguiente gráfica se observa el comportamiento de la temperatura y la cal libre en el clinker a diferentes tiempos de reacción.

Gráfica 1



El comportamiento de la cal libre en el clinker a diferentes tiempos de reacción y a determinada temperatura se muestra en la siguiente gráfica:

Gráfica 2



5.2 Resultado de los análisis de óxidos por XRF para las muestras del Horno No. 2 y el molino No.2 con fecha 09/03/01.

Fecha alimentador: 10/03/2001 a 12/04/2001

Tabla 8

FECHA	SiO2%	Al2O3%	Fe2O3%	CaO%	MgO%	K2O%	Na2O%	SO3%	PF%
03.13.01	15.44	3.39	2.61	42.30	1.68	0.29	0.21	0	35
03.14.01	16.72	3.61	2.85	41.43	1.79	0.3	0.23	0	34
03.15.01	17.23	3.71	2.97	41.08	1.85	0.31	0.24	0	35
03.22.01	15.44	3.32	2.56	42.30	1.71	0.28	0.2	0	36
03.23.01	11.90	2.42	1.55	45.90	1.09	0.22	0.23	0.11	36.4
03.24.01	11.50	2.37	1.54	46.10	1.07	0.21	0.21	0.11	36.6
03.28.01	14.98	3.17	2.50	43.00	1.30	0.3	0.33	0.11	35.8
03.29.01	15.52	3.08	2.64	42.97	1.35	0.28	0.34	0	36.6
03.30.01	14.07	2.88	2.36	44.31	1.22	0.26	0.29	0	36.6
03.31.01	14.09	2.76	2.27	44.01	1.23	0.26	0.28	0	36
04.01.01	14.77	2.92	2.51	43.67	1.35	0.26	0.33	0	36.6
04.03.01	15.48	3.06	2.58	42.94	1.34	0.28	0.33	0	35
04.04.01	14.76	3.66	3.00	42.51	1.58	0.36	0.42	0.11	36.6
04.07.01	14.62	3.52	2.92	42.65	1.56	0.34	0.4	0.02	36.7
04.08.01	14.77	2.92	2.50	43.00	1.30	0.3	0.33	0.11	35.8
04.09.01	15.48	3.06	2.64	42.97	1.35	0.28	0.34	0	36.6
A 09.03.01	14.76	3.66	2.36	40.10	1.22	0.26	0.29	0	36.6
B 09.03.01	13.36	3.66	2.27	42.00	1.23	0.26	0.28	0	36
E 09.03.01	12.98	3.52	2.58	45.10	1.34	0.28	0.33	0	35
F 09.03.01	11.99	3.66	3.00	46.12	1.58	0.36	0.42	0.11	36.6

Estos resultados se utilizaron para la determinación de los valores de LSF Y MS presentados en la tabla 9, de acuerdo a las ecuaciones 1 y 2.

5.3 Ecuación de Quemabilidad.

Las muestras se obtuvieron del alimentador del Horno 2, a excepción de las muestras A, B, E, y F, las cuales fueron tomadas del molino No. 2 con fecha 09/03/01

Fecha alimentador: 10/03/2001 a 12/04/2001

Datos:

Tabla 9

FECHA	LSF	MS	A45%	T125%	LCaO%
03.13.01	101.680	2.740	4.311863	5.859552	4.085536
03.14.01	102.320	2.660	4.462255	8.441434	4.14373
03.15.01	102.920	2.720	4.674195	9.069544	4.600284
03.22.01	101.910	2.790	4.726808	9.499583	4.500824
03.23.01	103.250	2.680	3.568203	6.681945	4.209146
03.24.01	101.450	2.760	4.658404	8.778422	3.969162
03.28.01	102.640	2.760	4.366739	8.86957	4.690363
03.29.01	103.370	2.780	4.54922	9.002918	4.94223
03.30.01	103.57	2.74	4.339469	8.300739	4.38188
03.31.01	102.610	2.770	4.067487	8.4452	4.307728
04.01.01	102.480	2.770	4.374815	8.362784	4.115647
04.03.01	102.240	2.780	4.518659	8.084213	4.060365
04.04.01	101.960	2.760	4.257457	8.406685	4.007023
04.07.01	101.49	2.74	4.062462	8.138611	4.174743
04.08.01	102.14	2.73	4.214089	8.527571	4.341495
04.09.01	101.71	2.75	4.10951	8.191853	4.033879
A 09.03.01	86.67	2.78	6.539883	12.91094	0.682079
B 09.03.01	92.17	2.73	3.617588	4.594552	0.664912
E 09.03.01	110.79	2.72	5.169419	12.79593	7.269336
F 09.03.01	111.2	2.69	3.319991	5.461368	6.311654

El análisis estadístico de los datos para obtener el modelo de quemabilidad teórico se resume en la siguiente tabla:

Tabla 10

SUMMARY OUTPUT						
Regression Statistics						
Multiple R	0.9935					
R Square	0.9870					
Adjusted R Square	0.9836					
Standard Error	0.1861					
Observations	20					
ANOVA						
	df	SS	MS	F	Significance F	
Regression	4	39.4886	9.8721	285.0154	0.0000	
Residual	15	0.5196	0.0346			
Total	19	40.0081				
	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%
Intercept	-29.9663	4.16E+00	-7.20E+00	3.09E-06	-3.88E+01	-2.11E+01
LSF	0.2914	1.24E-02	2.35E+01	3.03E-13	2.65E-01	3.18E-01
MS	0.9885	1.36E+00	7.28E+01	4.78E-01	-1.91E+00	3.88E+00
A45	0.2037	1.91E-01	1.07E+00	3.02E-01	-2.03E-01	6.10E-01
T125	0.0992	5.70E-02	1.74E+00	1.02E-01	-2.22E-02	2.21E-01

$$LCaO \text{ teórica} = 0.2914 \text{LSF} + 0.9885 \text{MS} + 0.2037 \text{A}_{45} + .0992 \text{T}_{125} - 29.9663$$

Ó mediante un arreglo matemático para obtener un intercepto en 0, para su posterior comparación: = 0.2914(LSF-97) 0.9885(MS-1.6) 0.203*A45 0.0992*T125

5.4 Resultado de los análisis de óxidos por XRF para las muestras del alimentador 2.

Tabla 11

FECHA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	PF
3/28	16.23	3.71	2.97	44.08	1.85	0.31	0.24	0.0	35
4/13	15.44	3.32	2.56	42.30	1.71	0.28	0.2	0.0	36
3/30	15.90	2.42	1.55	45.90	1.09	0.22	0.23	0.11	36.4
4/9	16.50	2.37	1.54	46.10	1.07	0.21	0.21	0.11	36.6
4/10	14.98	3.17	2.50	43.00	1.30	0.3	0.33	0.11	35.8
4/8	15.52	3.08	2.64	42.97	1.35	0.28	0.34	0.00	36.6
3/29	15.48	3.06	2.58	42.94	1.34	0.28	0.33	0.00	35
3/27	14.77	2.92	2.50	43.00	1.30	0.3	0.33	0.11	35.8
4/3	14.76	3.66	2.36	40.10	1.22	0.26	0.29	0.00	36.6
4/2	16.72	3.61	2.85	43.43	1.79	0.3	0.23	0.0	34
3/24	15.44	3.39	2.61	42.30	1.68	0.29	0.21	0.0	35
3/9	14.07	2.88	2.36	44.31	1.22	0.26	0.29	0.0	36.6
3/25	14.09	2.76	2.27	44.01	1.23	0.26	0.28	0.0	36
3/8	14.77	2.92	2.50	43.00	1.30	0.3	0.33	0.11	35.8

Con estos resultados se calcularon los valores de LSF Y MS utilizando las ecuaciones 1 y 2, para luego calcular la quemabilidad óptima del Horno 2 (tabla 12).

5.4 Quemabilidad óptima para el horno.

En la tabla siguiente se presentan los datos de los análisis químicos y físicos realizados a la harina cruda del alimentador del horno 2 y el análisis de cal libre real del clinker producido.

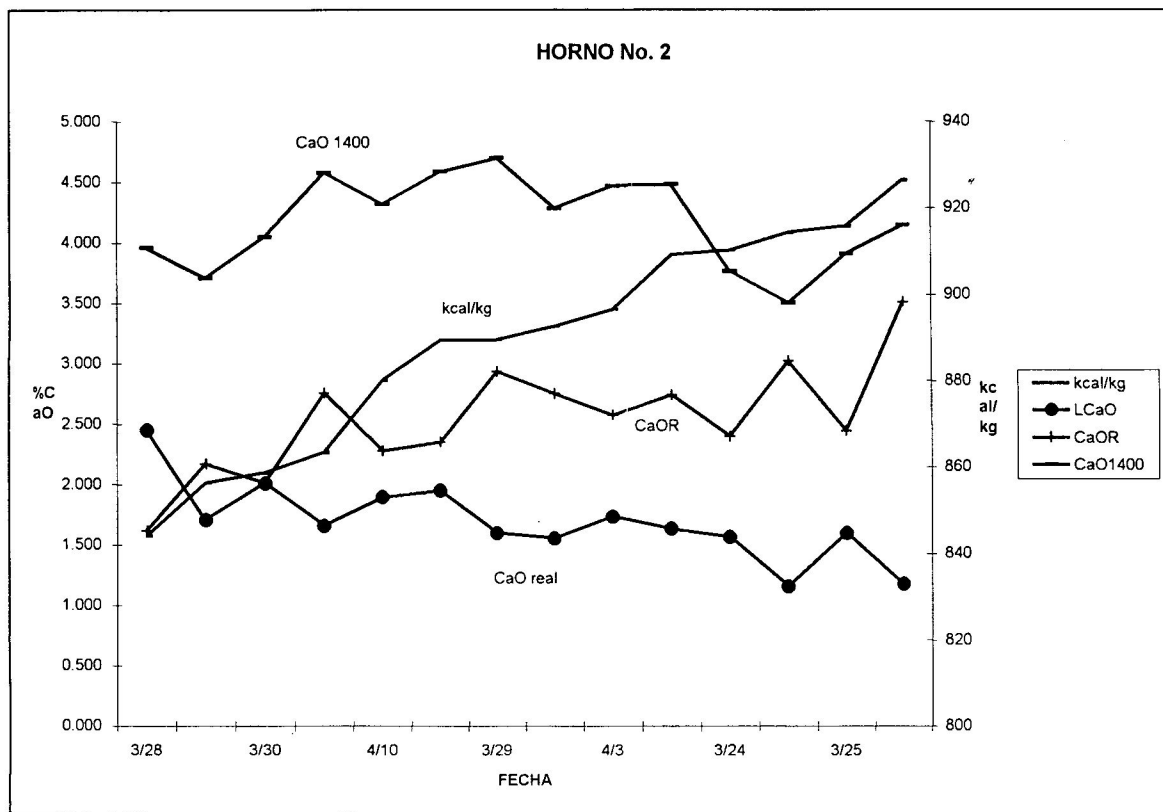
Datos:

Tabla 12

FECHA	LSF	Ms	T125	A45	LCaO	CaOR	kcal/kg	CaO1400
3/28	101.270	2.790	8.801	4.0712	2.450	1.6173	844.069	3.962
4/13	100.200	2.810	8.949	4.0100	1.710	2.1707	856.420	3.711
3/30	101.300	2.820	8.430	4.1601	2.012	2.0143	858.730	4.052
4/9	102.630	2.800	9.343	4.4696	1.660	2.7567	863.425	4.576
4/10	102.120	2.800	8.835	4.2871	1.894	2.2807	880.128	4.319
4/8	102.930	2.800	9.107	4.2393	1.950	2.3516	889.449	4.586
3/29	104.300	2.620	8.580	4.1376	1.600	2.9380	889.656	4.701
3/27	101.870	2.790	8.299	4.5969	1.558	2.7507	892.702	4.285
4/3	102.850	2.820	8.115	4.0866	1.735	2.5755	896.667	4.469
4/2	102.810	2.810	8.470	4.2329	1.635	2.7411	909.245	4.482
3/24	100.590	2.780	8.160	4.1455	1.570	2.3977	910.276	3.764
3/9	99.660	2.760	8.268	4.0223	1.160	3.0219	914.358	3.505
3/25	101.030	2.800	7.842	4.0871	1.600	2.4448	915.837	3.912
3/8	101.710	2.770	8.355	4.1818	1.180	3.5143	926.441	4.147

En la gráfica que a continuación se presenta, se observa el comportamiento de la cal libre teórica, el consumo de combustible en kcal/kg, la Cal Libre Relativa y la cal libre real:

Gráfica 3



Los datos fueron ordenados de tal manera que el consumo de combustible muestre una tendencia ascendente.

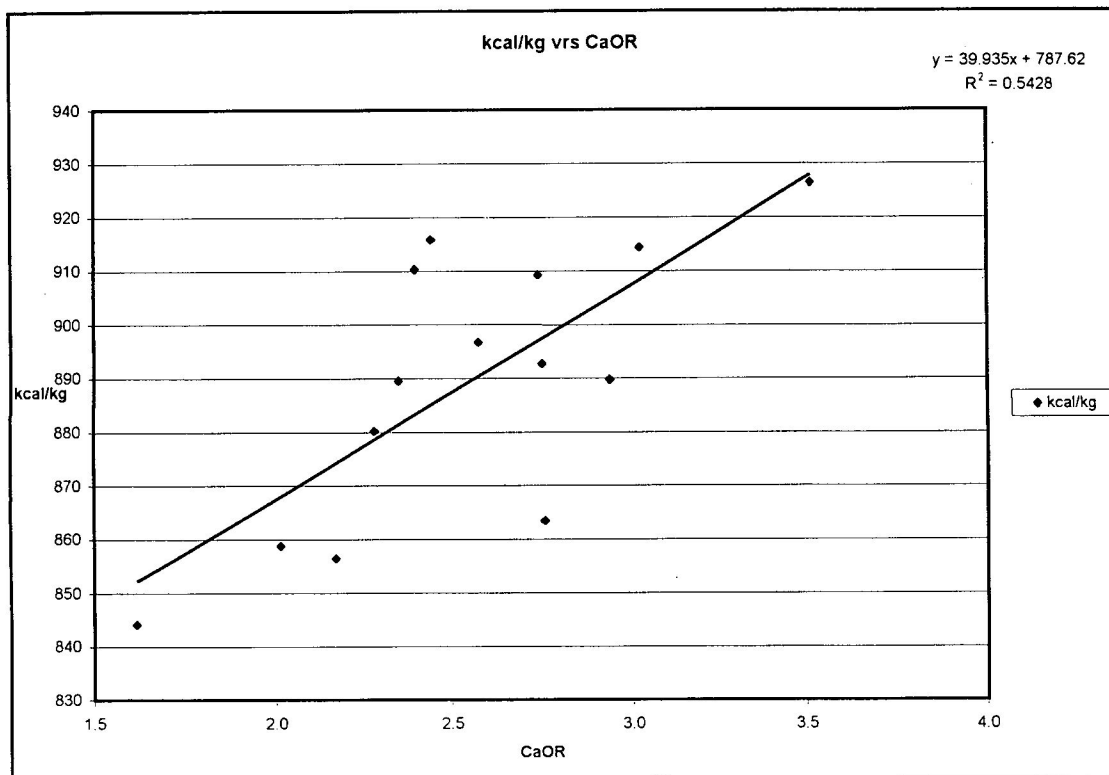
El coeficiente de correlación (r); entre el consumo de combustible (kcal/kg), la cal libre teórica (CaO_{1400}), cal libre real (CaO Real) y Cal Libre Relativa (CaOR); se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 13

r	CaO Real	CaOR	kcal/kg	CaO1400
CaO Real	1			
CaOR	-0.89572	1		
Kcal/kg	-0.49158	0.73675	1	
CaO1400	-0.18464	0.19565	-0.06169	1

La distribución de los valores del combustible utilizado en función de la Cal Libre Relativa se observa a continuación:

Gráfica 4



La siguiente ecuación describe la relación entre la Cal Libre Relativa y el combustible utilizado en el proceso:

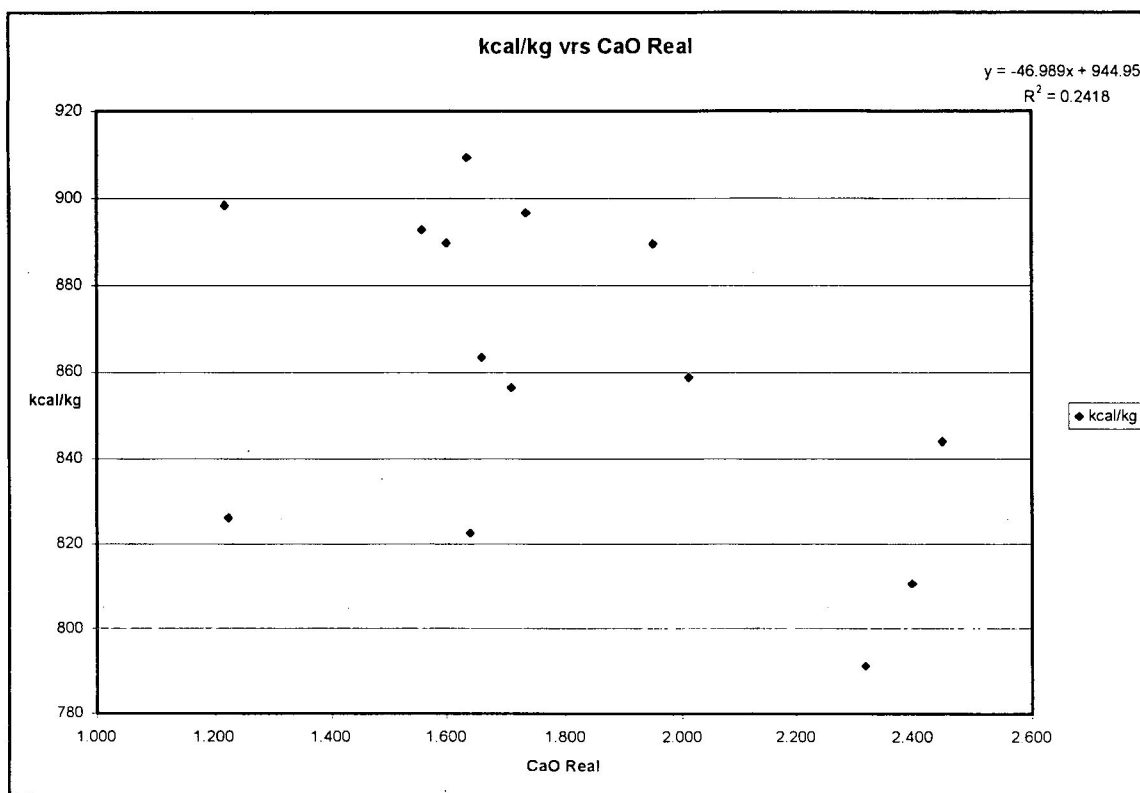
$$\text{Kcal/kg} = 39.935(\text{CaOR}) + 787.62 \quad r = 0.7367$$

$$r^2 = 0.5428$$

Con la cual se puede predecir el consumo de combustible en el horno midiendo la Cal Libre Relativa.

A continuación se muestra la distribución de los valores de cal libre real (CaO real) en función de la cantidad de combustible utilizado.

Gráfica 5

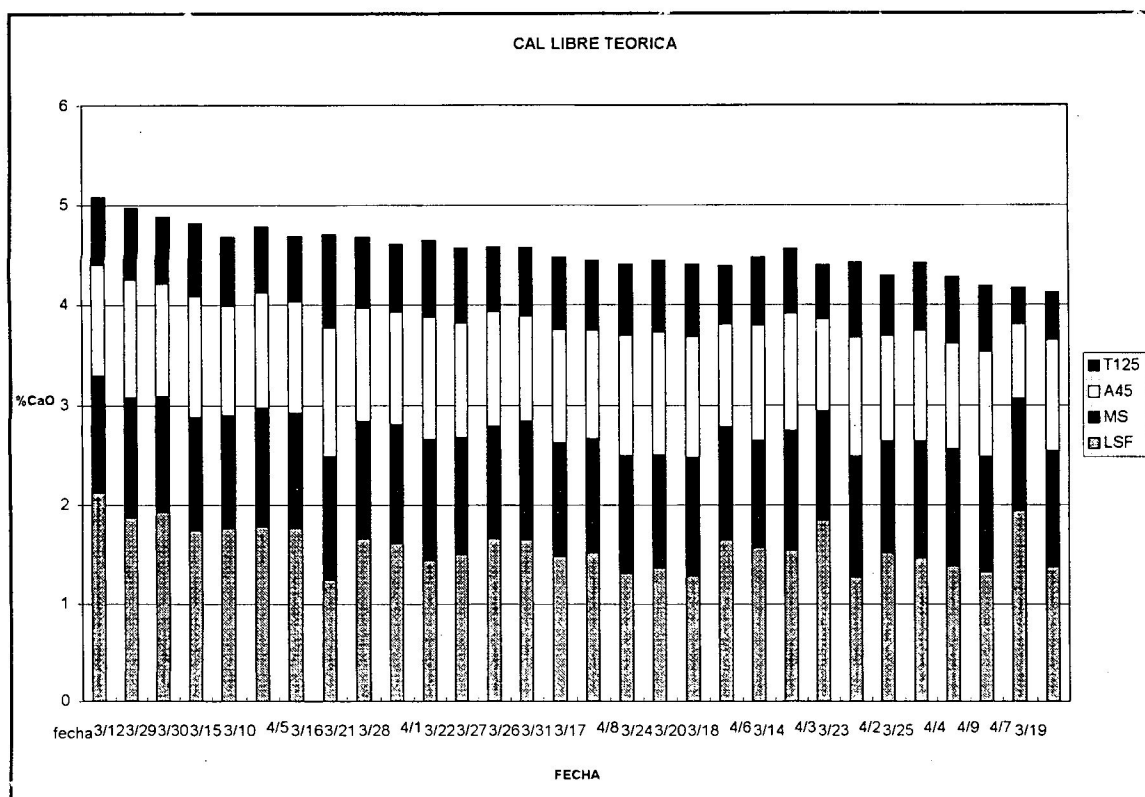


$$r = -0.49158$$

Se observa que no existe una buena relación entre los valores de las dos variables.

El comportamiento de los valores de cal libre teórica de la harina cruda durante 30 días de producción, ordenados de forma creciente, se presentan en la gráfica siguiente:

Gráfica 6



En donde:

A_{45} = residuo insoluble total de la harina cruda del retenido en 45 μm , por vía húmeda, luego de la digestión en ácido acético al 20%.

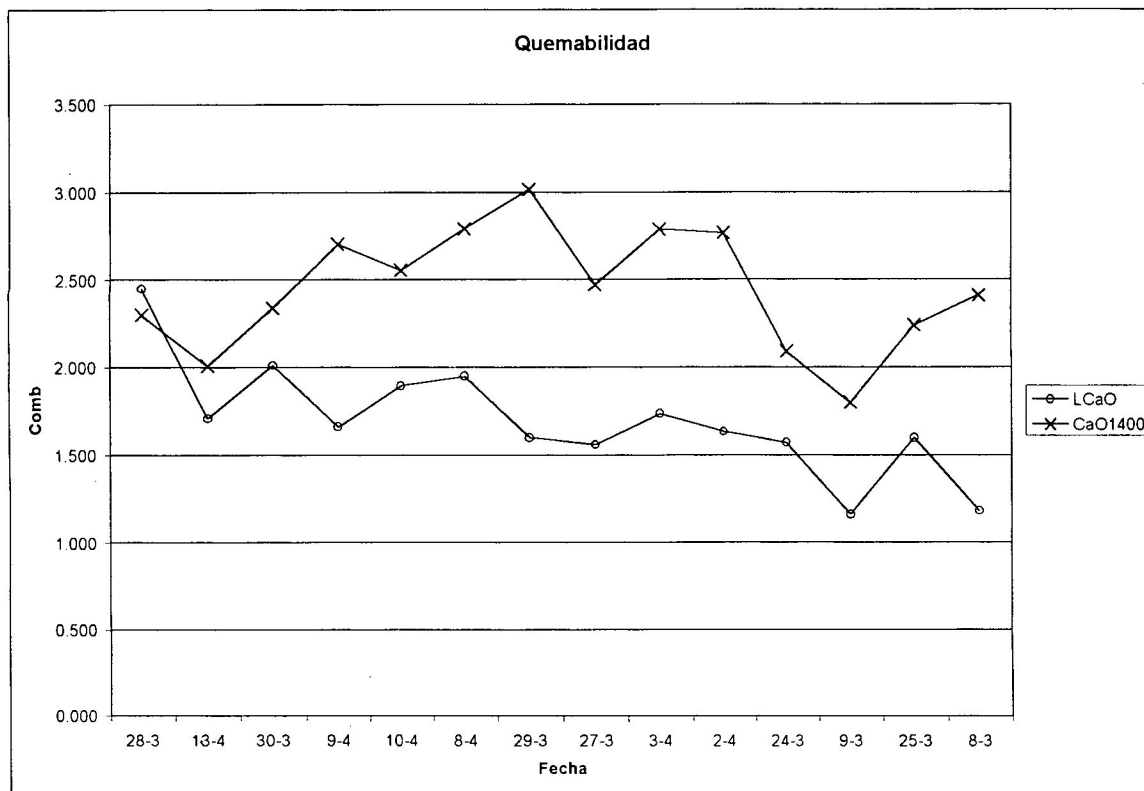
T_{125} = residuo total de la harina cruda en 125 μm por vía húmeda.

LSF: índice de saturación de cal.

MS: módulo de sílice.

A continuación se presenta el comportamiento de la cal libre teórica (% LCaO_{1400}), sin la contribución de las variables mineralógicas (A_{45} y T_{125}), y la cal libre real del proceso (LCaO).

|Gráfica 7



Con los nuevos valores de la cal libre teórica se obtienen los coeficientes de correlación (r); entre el consumo de combustible (kcal/kg), la cal libre teórica (CaO_{1400}), la cal libre real (CaO real) y la Cal Libre Relativa (CaOR):

Tabla 14

	CaO Real	CaOR	kcal/kg	CaO1400
CaO Real	1			
CaOR	0.7832	1		
kcal/kg	-0.1798	-0.7114	1	
CaO1400	0.2149	-0.4339	-0.0399	1

DISCUSION DE RESULTADOS

La metodología utilizada para determinar los retenidos en los distintos tamices no ha sido publicada por los autores citados en los antecedentes, por lo que la parte inicial del estudio trata de determinar las condiciones óptimas y reproducibles del análisis.

El tiempo de filtración fue determinado para los residuos T₁₂₅ y A₄₅, observándose en las tablas 1 y 2 los resultados para distintos tiempos y el porcentaje del retenido, se emplea entonces el menor tiempo para un valor que no se desvíe demasiado del mínimo obtenido. La presión del agua utilizada en los análisis no presenta variación significativa en los resultados de los retenidos a excepción de aquella en la que el flujo de agua es tan grande que provoca que el material en el tamiz salpique hacia el exterior del mismo. Estos resultados se observan en la tabla 3, y a un caudal de 6 litros por minuto el resultado varía significativamente. Este caudal es demasiado fuerte y se observaron pérdidas por salpicaduras.

En las tablas 4 y 5 se presentan los resultados obtenidos al determinar la reproducibilidad y exactitud del método de fineza en los distintos tamices. Se observa que la metodología utilizada no presenta error significativo al realizar repetidos análisis a la misma muestra homogeneizada.

Para el método de la quemabilidad teórica, en la tabla 6 de la sección de resultados, se presenta el porcentaje de cal libre después de quemar la muestra a 1400°C. Se utilizaron las pastillas prensadas que presentaron el menor porcentaje de cal libre. Utilizando nódulos, el porcentaje de cal libre aumenta y

produce pérdidas de material debido a la facilidad con la que el dióxido de carbono se libera, arrastrando consigo la harina cruda que se encuentra débilmente compactada.

De esto se puede deducir que al existir mayor contacto entre las partículas de esquisto (material utilizado como fuente de sílice) y caliza, la reacción de clinkerización se lleva a cabo con mayor eficiencia.

La temperatura de exposición de la muestra está íntimamente relacionada con el porcentaje de cal libre, aumentando la velocidad de la reacción al aumentar la temperatura, como se observa en la tabla 7 y la gráfica 1. En consecuencia, la reacción de clinkerización se facilita a temperaturas por arriba de 1300°C.

El tiempo de exposición es directamente proporcional a la cantidad de cal libre, como se observa en la gráfica 2. El menor porcentaje de LCaO se obtiene a una temperatura de 1400°C con un tiempo neto de exposición de 90 minutos.

A una temperatura de 1400°C y un tiempo de 30 minutos el porcentaje de LCaO presenta un valor (tabla 7) adecuado para determinar la ecuación de quemabilidad. Este valor no debe ser muy bajo para maximizar la sensibilidad del método a valores bajos de las variables estudiadas y, de igual manera no debe dar valores muy altos para los cambios de las variables.

Para obtener resultados reales en el método de la quemabilidad teórica se utilizaron muestras provenientes del proceso de producción (tabla 8), es decir, las muestras provienen de la

línea de producción de clinker, lo que permite la observación de la naturaleza tanto química como mineralógica de la materia prima utilizada actualmente. En la tabla 9 se observa un rango para los valores de LSF de 86 a 111, asegurando así que cualquier valor de LSF del proceso pueda ser interpolado en la ecuación resultante, tomando en cuenta que los valores promedios de LSF en el proceso están alrededor de 101. De igual forma los valores de las variables A_{45} y T_{125} tienen un rango amplio para asegurar que los valores del proceso entren en el rango establecido (3 a 6 para A_{45} y 4 a 12 para T_{125}). Estos rangos son los utilizados actualmente para la producción de clinker a nivel nacional e internacional (3).

En cuanto al modelo de quemabilidad obtenido (tabla 9), este puede ser comparado con el modelo propuesto por Johansen (4) en la siguiente tabla:

	LSF	MS	A45	T125	R²
Vagn	0.35 (LSF-96)	1.58 (MS-1.6)	0.55*A45	0.12*T125	
Johansen					
Obtenido	0.2914 (LSF-97)	0.9885 (MS-1.6)	0.203*A45	0.0992*T125	0.9884

En la ecuación de quemabilidad obtenida, los coeficientes difieren de los coeficientes de la ecuación de Johansen, por lo que no se debe olvidar que Johansen no publica la metodología y la instrumentación utilizada (mufla, tamices, etc.). Sin embargo, las diferencias pueden deberse también a la temperatura y tiempo de exposición para la realización del modelo, ya que se utilizó un tiempo de 30 minutos para alcanzar la temperatura deseada y 30 minutos de exposición a 1400°C, además por la naturaleza química y mineralógica de la materia prima utilizada. La harina cruda

utilizada por Johansen no es la misma que la utilizada en este estudio.

Al comparar los coeficientes de las variables A_{45} y T_{125} obtenidos en el modelo con los de Johansen (6) se puede decir que la fuente de sílice (esquisto) para la materia prima utilizada en el proceso, la cual es de naturaleza microcristalina, presenta menor porcentaje de cristales grandes de cuarzo, lo que se refleja en la poca contribución del residuo ácido-insoluble en 45 micrones al modelo de quemabilidad. Por otra parte, la contribución de la caliza, determinada por el residuo total en 125 micrones, mantiene un coeficiente bajo, lo que da como resultado un porcentaje de cal libre poco significativo determinado por esta variable.

La Cal Libre Relativa ($CaOR$) presenta una tendencia a aumentar cuando el consumo aumenta. Contrariamente, como se esperaba, la cal libre real tiende a disminuir cuando el consumo aumenta. Para poder realizar una comparación cuantitativa del consumo con la cal libre real es necesario eliminar las variaciones provenientes de los parámetros químicos y mineralógicos (CaO_{1400}), y considerar que al obtener un clinker con valor bajo de cal libre real fue necesaria la utilización de mayor energía en el proceso, y a la vez, al obtener un clinker con alto porcentaje de cal libre real, se utilizó una menor energía.

En la tabla 13 se observa que Cal Libre Relativa y la cal libre real tienen un coeficiente de correlación elevada (7), ya que para obtener la Cal Libre Relativa la cal libre teórica se divide entre la cal libre real (CaO_{1400}/CaO Real) y por lo tanto éstas deben estar matemáticamente relacionadas. Si se relaciona

la cal libre teórica y la cal libre real el coeficiente de correlación obtenido es insignificante (7), ya que la cal libre teórica esta íntimamente relacionada, como se menciona anteriormente, con parámetros químicos y mineralógicos y por el contrario la cal libre real depende del proceso real (combustible utilizado), aún cuando en la gráfica 3 se observa que cuando aumenta una la otra también lo hace.

Al relacionar la cal libre teórica con la cal libre real ($\text{CaO}_{1400}/\text{CaO}$ real) se obtiene la Cal Libre Relativa, la cual elimina las variaciones de los parámetros químicos y mineralógicos, como se mencionó anteriormente, y proporciona un valor alto para aquella harina cruda que necesita más energía para el proceso, así como valores bajos para harinas crudas fáciles de procesar. De aquí se deduce que la Cal Libre Relativa es proporcional al consumo energético, indicando la facilidad con la cual puede ser procesada en el horno, como se aprecia en la gráfica 4. La dispersión que se observa se debe a que con la utilización de bunker como combustible (9), éste posee un poder calorífico muy variable por su viscosidad y densidad alta, no permitiendo así la homogeneidad del mismo lo que hace imposible el análisis calorífico exacto.

Si por el contrario se trata de correlacionar el consumo y la cal libre real (gráfica 5), no se obtiene una buena correlación y la información que se proporciona no puede ser de gran utilidad.

Si se tienen valores altos de LSF y Ms o el material no es lo suficientemente fino, el horno necesita mayor energía (combustible) para poder mantener un valor aceptable de cal libre real en el clinker (por debajo del 2%), y viceversa para valores bajos de las variables. Si el proceso fuera idealmente estable

(consumo de combustible constante), para valores bajos de las variables la cal libre en el clinker será muy baja y para valores altos de las variables la cal libre será muy alta

Es posible, en base a estos resultados, predecir los valores de cal libre real determinando la cal libre teórica y utilizando un consumo energético constante o también puede fijarse un valor meta de cal libre real y determinar la cal libre teórica para dicho proceso y de esta forma obtenerse la cantidad de combustible que esta harina cruda necesitará en el proceso; ello implica la optimización de la energía, sin afectar la calidad del clinker producido.

En la gráfica 6 puede observarse la contribución de cada variable al $\% \text{LCaO}_{1400}$, siendo los parámetros químicos los de mayor influencia en dicho porcentaje, y el LSF como máximo contribuyente de los citados parámetros. Los parámetros mineralógicos contribuyen muy poco y de estos el de mayor proporción es el residuo A_{45} , como se mencionó con anterioridad.

En la gráfica 7 se presenta el modelo de quemabilidad ($\% \text{LCaO}_{1400}$) sin la contribución de los parámetros mineralógicos A_{45} y T_{125} , observándose que el valor teórico se acerca al real (cal libre real), esto mejora considerablemente el modelo teórico, sin embargo la correlación existente entre el combustible y la Cal Libre Relativa se ve disminuída (tabla 14).

En la segunda barra de derecha a izquierda de la gráfica 6 se destaca que puede obtenerse un $\% \text{LCaO}_{1400}$ bajo, con parámetros químicos altos, disminuyendo el contenido de los retenidos respectivos.

Por consiguiente, según los resultados, existe la posibilidad de aumentar los valores químicos para determinada harina cruda de producción y obtener un %L CaO aceptable con la disminución en los parámetros mineralógicos. Tomando en cuenta que una molienda insuficiente produce un tamaño de partícula que requiere mayor combustible para el quemado, o una molienda demasiado fina incrementa la pérdida de material por la producción de polvo, reciclaje dentro del sistema y aglomeraciones en la salida del clinker. Entonces, el control de la mineralogía del material es importante ya que la energía que se utiliza para la molienda es menor que la de quemado (3) y si la molienda es excesivamente fina se estará perdiendo energía innecesaria, además de los problemas de reciclaje y aglomeraciones no deseadas.

CONCLUSIONES

- La reacción de clinkerización de la harina cruda se relaciona directamente con el aumento de la temperatura y tiempo de reacción.
- El método de la quemabilidad teórica puede proporcionar información concerniente a la naturaleza mineralógica de la materia prima.
- La Cal Libre Relativa está relacionada directamente con el consumo de combustible en el horno.
- El consumo de combustible y la cal libre real del clinker no pueden ser correlacionados satisfactoriamente.
- La optimización del consumo térmico puede ser posible determinando los valores meta de las variables estudiadas en la quemabilidad, su relación con la Cal Libre Relativa y el consumo energético en el horno respectivamente.
- En el proceso, las variables químicas pueden aumentarse si las variables mineralógicas se minimizan.
- Al encontrar, mediante el modelo, una relación directa entre las variables LSF, Ms, y contenido de caliza y cuarzo, se comprobo la hipótesis planteada.

RECOMENDACIONES

- Correlacionar las variables A_{45} y T_{125} con las variables utilizadas en la rutina de análisis para la harina cruda (Mesh 70 y 170).
- Realizar mediciones de harina cruda en el precalcinador del horno.
- Realizar análisis de la mineralogía de la materia prima utilizada actualmente.
- Implementar el modelo propuesto para determinar los cambios en los parámetros medidos que pueden producirse debido a los cambios en la fuente de explotación de calizas y esquistos utilizados en el proceso.
- Realizar un estudio con muestras compuestas en promedios de una hora para determinar la quemabilidad de la harina cruda y el consumo energético con el objeto de obtener una mejor correlación entre la Cal Libre Relativa y el consumo energético.
- Determinar la relación que pueda existir entre la calidad del cemento producido y la quemabilidad de la harina cruda.

REFERENCIAS.

1. Graeme Moir. 1997. Influence of Raw Mix Heterogeneity on Ease of Combination and Clinker Strength potencial. Em "Proceeding of The 10TH International Congress on the Chemistry of Cement". Clinker and Cement Production. Amarkai AB and Congrex Göteborg AB. Sweden. 1997. Volume 1. li041.
2. Hewlett C. Peter. Lea's Chemical of Cement and Concrete. Fourth Edition. Arnold publishers. United Kingdom. 1998.
3. Holderbank. Cement Seminar: "Material Technology 1". Switzerland. 1995. Section 13.
4. Kirk, Raymond. Enciclopedia de Tecnología Química. 4a. Edi. Editorial Hispano-Americana. México. 1985. Vol 10.
5. S.C. Ahluwaia, R.K. Goswami and S. Harsh. 1997. Burnability of Cement Raw Mixes at 1400° C. Em "Proceeding of The 10TH International Congress on the Chemistry of Cement". Clinker and Cement Production. Amarkai AB and Congrex Göteborg AB. Sweden. 1997. Volume 1. li045.
6. Johansen, Vagn. Curso Avanzado: "Microscopía del Clinker". Portland Cement Association (PCA). Skokie, Chicago Illinois. U.S.A. Marzo 2000. (material inédito).
7. Williams, Frederick. Razonamiento Estadístico. 2da. Edición. Nueva Editorial Interamericana. México. 1982.

8. Annual Book of ASTM Standards: Cement; Lime; Gypsum. 1995.
U.S.A. 25-95.
9. Smith, J.M., H.C. Van Nes & M.M. Abott. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. 5ta. Edición. Editorial McGraw Hill. México. 1996.
10. Campbell H. Donald. Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker. Portland Cement Association. U.S.A. 1986.
11. International Cement Microscopy Association. Proceedings for the Twentieth International Conference on Cement Microscopy. México. 1998.
12. International Cement Microscopy Association. Proceedings for the Twenty-first International Conference on Cement Microscopy. U.S.A. 1999.

ANEXOS

1. Certificado de Estándar.



National Institute of Standards & Technology

Certificate

Standard Reference Material 1004a

Calibrated Glass Beads

This Standard Reference Material (SRM) consists of approximately 70 g of solid spherical soda-lime glass beads with diameters covering the 40 to 170 micrometer (μm) range. It is intended for use in evaluating and calibrating particle size measurement instrumentation. Typical use is in the evaluation of wire-cloth test sieves in the range from No. 325 (45 μm) through No. 100 (150 μm). This size distribution is somewhat coarser than the previous version, SRM 1004, and should provide a better overlap of sieve sizes with SRM 1017a.

The cumulative volume (weight) distribution was determined using scanning electron microscopy (SEM) and by the Coulter¹ Principle technique using the Coulter Multisizer IIe. The certified values are the mean of the distributions obtained by the two techniques. The microscopy values were based on the measurement of over 9,000 individual beads from ten bottles. Preparation of the microscopy samples was designed to achieve an equal sampling of several bottles, a balanced sampling of the different size fractions and a balanced statistical measure of each size fraction. This was achieved by the following steps: 1) the ten test bottles were riffle split with a spinning microriffler; 2) the split fractions from each of the bottles were combined to obtain a composite sample; 3) this composite was sieved into seven size fractions; and 4) each of the seven size fractions was riffled to obtain a sample amount which could be analyzed by SEM. Photomicrographs were taken at five different magnifications to obtain both adequate counting statistics and diameter resolution for particles in each size range. Sphere diameters were measured using a digitizing tablet on photoenlarged scanning electron micrographs of the beads. Calibration of the measurement process was done using SRM 1965, Microsphere Slide (10 μm Polystyrene Spheres), and a prototype of the new SRM 2090, Low kV SEM Magnification Calibration Standard.

The certified values are presented in Table I as the weight percentage of beads with diameters less than a given length. At each diameter, the certified value and the uncertainty define a 95% prediction interval. The stated uncertainty includes allowances for measurement imprecision as well as material variability. A 95% prediction interval predicts where the true mean percentile lies for 95% of the samples of this SRM.

Coulter Multisizer IIe measurements were made on two samples from each of the ten bottles and were used to determine bottle to bottle homogeneity as well as for the size distribution certification. The samples for the Coulter analyses were taken from the same riffle splits used for the microscopy samples. Approximately 35,000 beads were measured for each of these twenty analyses. SRM 1961, Nominal 32 μm Diameter Polystyrene Spheres, were used to verify the calibration of the Multisizer IIe. Comparison of SEM and Coulter results is included for informational purposes in Table II.

The overall technical direction and optical measurements leading to the certification were provided by J.F. Kelly of the NIST Ceramics Division. The Coulter measurements were provided at Coulter Corp. by H. Hildebrand. Statistical analysis was performed by L.M. Oakley and S.B. Schiller of the NIST Statistical Engineering Division.

¹The use of a trademark in this certificate is for identification only and does not imply endorsement of the product by the National Institute of Standards and Technology.

The support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this SRM were coordinated through the Standard Reference Materials Program by N.M. Trahey.

Use: In any application of this SRM, the entire bottle of beads should be used for the measurement. However, if this is impractical, special care must be exercised when taking subsamples from the SRM bottle. The recommended procedure is to use a microriffler to divide the 70-g sample into subsamples and then further divide these subsamples by riffling until a suitable sample size is obtained.

Directions for Using Calibrated Glass Beads for the Evaluation of the Effective Opening of Sieves: Calibration of test sieves to obtain an effective opening has been described previously.[1] The allowed variation in sieve openings makes it difficult to compare size determinations made with different sets of sieves even though each set complies with the applicable ASTM, ANSI, or ISO test standard. The aperture size of a sieve can be determined as the average size of the openings in the sieve. However, the purpose of a sieve is to measure the size of particles, and therefore, it is the effective opening that must be determined. This effective opening is determined by the size of the calibrated glass spheres that will just pass through the sieve. This, in turn, permits the measurement of the particle size of an unknown material that will also just pass through the sieve.

The openings of a sieve are not all the same size and particles that are coarser than the average opening can pass through the larger holes. Thus, the effective opening is generally larger than the average opening. In addition, the separation achieved by a sieve is not sharp. A few particles capable of passing the sieve are always retained. The number of particles retained or passed depends on the manner and time of shaking and any measurement of the effective opening must take these variables into account. To a large extent, the glass sphere method of calibration automatically includes these effects because the sieves are shaken in the same manner, when being calibrated, as when measuring an unknown material.

The sieve openings are essentially square and particles of irregular shape can pass through, even though one of the dimensions of the particle is considerably larger than the size of the opening. This is especially true for needlelike shapes. The average diameter of such irregular particles that pass a sieve cannot be considered equal to the effective opening of the sieve as measured by the diameter of spheres that just pass.

To evaluate the effective opening of standard 203 mm (8 in) or 305 mm (12 in) test sieves with this SRM, the entire bottle of beads is poured onto the top sieve. The sieves are then shaken in exactly the same manner as that to be followed in routine analysis. To prevent blinding of a screen, the beads should not be used with a single screen; it is recommended that two relief screens be used to reduce the particle mass. A rough rule of thumb is to keep the loading below 6 layers of particles. Note: for use with 76 mm (3 in) test sieves, the mass of beads must be reduced with a spinning riffler.

After the shaking has been completed, the stack of sieves is disassembled, and the beads are removed from each sieve and placed into a suitable weighing bottle. To reduce loss of material during this step, the pouring should be done using a large funnel or over glazed paper to recover any spillage. A soft brush is useful in removing the beads from the sieve and funnel.

Each of the sieve fractions is weighed to a precision of at least 0.01 g. After weighing, all beads are returned to the original container and kept for reuse. The weight percent retained on each sieve is used to calculate the weight percent finer as the ratio of the weight of beads passing through a sieve to the total starting weight. The effective size of the sieve opening is determined by interpolation between the nearest values given in Table I.

The above calibration procedure is for use in comparison of sieve results and as a method to periodically monitor changes in screens after service. This procedure is not to be used as a certification for test screens. The certification of wire cloth sieves is carried out according to ASTM E 11, Specification for Wire-Cloth Sieves for Testing Purposes, or other applicable national test specification.

Table I. Cumulative Size Distribution
Percent of Spheres with Diameters Less Than the Size Indicated

<u>Diameter</u> (μm)	<u>Weight</u> (%)	<u>Uncertainty*</u> (%)	<u>Diameter</u> (μm)	<u>Weight</u> (%)	<u>Uncertainty*</u> (%)
40	2.7	2.2	106	64.9	3.1
42	6.4	2.3	108	68.1	2.9
44	10.9	2.4	110	71.3	2.8
46	15.5	2.2	112	73.6	2.6
48	19.2	2.5	114	75.7	2.4
50	22.2	2.8	116	78.0	2.4
52	24.7	2.9	118	80.2	2.2
54	26.8	3.0	120	82.2	2.1
56	28.9	3.1	122	83.7	2.1
58	31.1	3.3	124	84.6	2.0
60	33.3	3.4	126	85.0	2.0
62	35.3	3.4	128	85.2	2.1
64	36.8	3.5	130	85.3	2.1
66	37.9	3.5	132	85.4	2.1
68	38.4	3.5	134	85.5	2.1
70	38.9	3.5	136	85.6	2.1
72	40.1	3.6	138	85.7	2.1
74	41.8	3.6	140	85.8	2.2
76	43.6	3.6	142	85.9	2.2
78	45.8	3.5	144	86.1	2.2
80	47.8	3.6	146	86.4	2.2
82	49.7	3.6	148	86.9	2.2
84	51.3	3.5	150	87.6	2.4
86	52.9	3.5	152	88.5	2.3
88	54.0	3.5	154	89.6	2.0
90	54.7	3.5	156	91.0	2.0
92	55.1	3.4	158	92.2	1.9
94	55.2	3.4	160	93.4	1.7
96	55.5	3.4	162	94.5	1.5
98	56.0	3.4	164	95.5	1.2
100	57.4	3.4	166	96.6	0.8
102	59.3	3.3	168	97.4	0.7
104	62.0	3.3	170	98.1	0.7

*At each diameter, the certified value and the uncertainty define a 95% prediction interval. The stated uncertainty includes allowances for measurement imprecision as well as material variability. A 95% prediction interval predicts where the true mean percentile lies for 95% of the samples of this SRM.

Table II. Volume % Less Than Diameter Values for SEM and Coulter Techniques

Volume (%)	Diameter	
	SEM (μm)	Coulter (μm)
10	42.9	44.5
20	47.3	49.6
30	56.3	57.6
40	70.7	72.7
50	82.4	82.4
60	101.8	103.2
70	108.8	109.6
80	117.5	118.1
90	153.5	155.7

The density of the glass is 2.45 g/cm^3 as determined by He gas pycnometry. This value is not certified, but is provided for those wishing to apply Stokes' Law calculations.

REFERENCE

- [1] Carpenter, F.G. and Dietz, V.R., Methods of Sieve Analysis with Particular Reference to Bone Char., J. Res. NBS 45, 328, 1950.



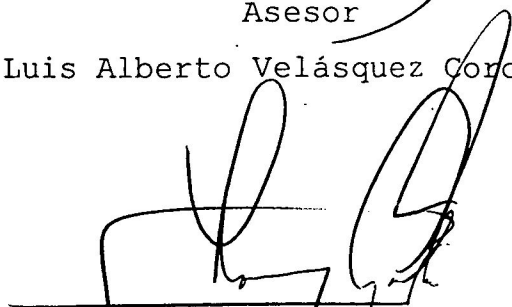
Autor

Fausto Leovel Cano Tello



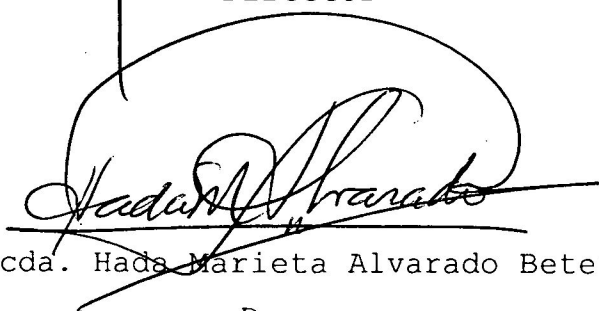
Asesor

Lic. Luis Alberto Velásquez Coronado



Lic. Rony Esuardo Ayala

Director



Licda. Hada Marieta Alvarado Beteta

Decana