

Universidad de San Carlos de Guatemala Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química

EVALUACIÓN COMPARATIVA DE LA QUEMABILIDAD DE HARINA CRUDA PREPARADA CON MATERIALES DE ZONA DE CONTACTO DE CAPAS GEOLÓGICAS PARA LA FABRICACIÓN DE CLÍNKER EN LA MANUFACTURA DE CEMENTO

Julio David Vargas García

Asesorado por el Ing. Raúl Antonio Esteban García

Guatemala, octubre de 2010

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

EVALUACIÓN COMPARATIVA DE LA QUEMABILIDAD DE HARINA CRUDA PREPARADA CON MATERIALES DE ZONA DE CONTACTO DE CAPAS GEOLÓGICAS PARA LA FABRICACIÓN DE CLÍNKER EN LA MANUFACTURA DE CEMENTO

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA

POR

JULIO DAVID VARGAS GARCIA

ASESORADO POR EL ING. RAUL ANTONIO ESTEBAN GARCIA AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA, OCTUBRE DE 2010

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

- DECANO Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
- VOCAL I Inga. Glenda Patricia García Soria
- VOCAL II Inga. Alba Maritza Guerrero Spínola
- VOCAL III Ing. Miguel Ángel Dávila Calderón
- VOCAL IV Br. Luis Pedro Ortíz de León
- VOCAL V Agr. José Alfredo Ortíz Herincx
- SECRETARIO Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANOIng. Murphy Olympo Paiz RecinosEXAMINADORIng. Manuel Tay OroxomEXAMINADORIng. José Eduardo Calderón GarcíaEXAMINADORIng. Víctor Manuel Monzón ValdézSECRETARIOIng. Pedro Antonio Aguilar Polanco

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

Cumpliendo con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

EVALUACIÓN COMPARATIVA DE LA QUEMABILIDAD DE HARINA CRUDA PREPARADA CON MATERIALES DE ZONA DE CONTACTO DE CAPAS GEOLÓGICAS PARA LA FABRICACIÓN DE CLÍNKER EN LA MANUFACTURA DE CEMENTO,

tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, el 23 de Septiembre de 2008

Julio David Vargas García

Guatemala, 13 de julio de 2,010

Ingeniero Williams G. Alvarez Director Escuela Ingeniería Química Escuela de Ingeniería Química Facultad de Ingeniería Presente.

Estimado Ingeniero Álvarez

Atentamente me dirijo a usted para informarle mi aprobación del Informe Final del trabajo de graduación titulado: "Evaluación comparativa de la quemabilidad de la harina cruda preparada con materiales de zona de contacto de capas geológicas para la fabricación de clínker en la manufactura de cemento" que desarrolló el estudiante de Ingeniería Química Julio David Vargas García y fue asesorado por mi persona.

Sin otro particular y agradeciéndole la atención que se sirva dar a la presente, me suscribo a usted.

Atentamente,

"ID Y ENSEÑAD A TODOS" M m Ing. Raut ntonio Esteban García Asesor



UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA FACULTAD DE INGENIERÍA ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Guatemala, 01 de septiembre de 2010 Ref. EIQ.TG.075.2010

Ingeniero Williams Guillermo Álvarez Mejía DIRECTOR Escuela de Ingeniería Química Facultad de Ingeniería Presente.

Estimado Ingeniero Álvarez:

Como consta en el Acta TG-075-10-B-IF le informo que reunidos los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del informe final del trabajo de graduación, para optar al título de INGENIERO QUÍMICO al estudiante universitario JULIO DAVID VARGAS GARCÌA, identificado con carné No. 200010597, titulado: "EVALUACIÓN COMPARATIVA DE LA QUEMABILIDAD DE HARINA CRUDA PREPARADA CON MATERIALES DE ZONA DE CONTACTO DE CAPAS GEOLÓGICAS PARA LA FABRICACIÓN DE CLÍNKER EN LA MANUFACTURA DE CEMENTO" el cual ha sido asesorado por el Ingeniero Raúl Esteban García, como consta en el Acta.

Habiendo encontrado el referido informe final satisfactorio, se procede a recomendarle autorice al estudiante Vargas García, proceder con los trámites requeridos de acuerdo a normas y procedimientos establecidos por la Facultad para su autorización e impresión.

"ID Y ENSEÑAD & TODOS"



ESCUELA DE INGENIERIA OUIMICA

Inga. Teresa Lisely de León Arana, M.Sc. COORDINADORA Tribunal que revisó el informe final Del trabajo de graduación

C.c.: archivo

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA ACREDITADO POR Agencia Centroamericana de Acreditación de Programas de Arquitectura y de Ingeniería



71 FORMANDO INGENIEROS QUÍMICOS EN GUATEMALA



Ref.EIQ.TG.108.2010

El Director de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer el dictamen del Asesor y de los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química para revisar el Informe del Trabajo de Graduación del estudiante JULIO DAVID VARGAS GARCÍA titulado: "EVALUACIÓN COMPARATIVA DE LA QUEMABILIDAD DE HARINA CRUDA PREPARADA CON MATERIALES DE ZONA DE CONTACTO DE CAPAS GEOLÓGICAS PARA LA FABRICACIÓN DE CLÍNKER EN LA MANUFACTURA DE CEMENTO". Procede a la autorización del mismo, ya que reúne rigor, coherencia y calidad requeridos.

Ing. Williams Gallermo Alvarez Mejia; C.Dr DIRECTOR Escuela de Ingeliera Química

Guatemala, octubre de 2010

Cc: Archivo WGAM/am



PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA ACREDITADO POR Agencia Centroamericana de Acreditación de Programas de Arquitectura y de Ingeniería Período 2009 - 2012

71⁻⁻⁻⁻FORMANDO INGENIEROS QUÍMICOS EN GUATEMALA

Universidad de San Carlos de Guatemala



Facultad de Ingeniería Decanato

Ref. DTG.331.2010

El Decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química. al trabaio de titulado: **EVALUACIÓN** COMPARATIVA DE graduación LA QUEMABILIDAD DE HARINA CRUDA PREPARADA CON MATERIALES DE ZONA DE CONTACTO DE CAPAS GEOLÓGICAS PARA LA FABRICACIÓN DE CLÍNKER EN LA MANUFACTURA DE CEMENTO, presentado por el estudiante universitario Julio David Vargas García, procede a la autorización para la impresión del mismo.

IMPRÍMASE. Ing. Murphy Ompo Paiz Recinos DECANO AN CARLOS DE GUAT DECANO Guatemala, octubre de 2010 ACULTAD DE INGENHERIA

/cc

ACTO QUE DEDICO A

MIS PADRES Y HERMANA

Julio y Gloria, quienes a través de su trabajo, cariño y dedicación, propiciaron mi formación y educación para alcanzar este logro.

Gloria, parte elemental de mi familia y quien también ha propiciado mi desarrollo personal.

MI FAMILIA

Tíos, primos y abuelas, quienes directa o indirectamente han permitido que llegara a completar este trabajo de graduación y el grado académico obtenido.

MIS AMIGOS

A todos aquellos con los que tuve la oportunidad de compartir momentos de estudio y experiencias durante mi estadía en la Universidad, y a todas las personas nuevas que tuve la oportunidad de conocer.

AGRADECIMIENTO A

MI ASESOR

Raúl Esteban, por su labor instructiva para la realización de este trabajo, así como continuo apoyo y enseñanzas.

CEMENTOS PROGRESO

Al Lic. Saúl Loaiza, por permitir la realización de la parte experimental de esta tesis en las instalaciones del Laboratorio de Control de Calidad de la planta San Miguel, Cementos Progreso.

LABORATORIO QUIMICO SM

DE CEMENTOS PROGRESO

A todos los analistas y ayudantes del Laboratorio, por su instrucción y por compartir su conocimiento y tiempo durante mi estadía dentro de las instalaciones y realización de mi investigación.

ING. CÉSAR GARCÍA

Por su apoyo y rigor para la revisión de mis informes y su objetiva visión investigativa.

ING. FRANCISCO ORDOÑEZ

Por la instrucción desinteresada en temáticas varias de geología para esta investigación.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	v
LISTA DE SÍMBOLOS	хі
GLOSARIO	ХШ
RESUMEN	ХХШ
OBJETIVOS	XXV
HIPÓTESIS	XXVII

1. MARCO	TEÓRICO	1
1.1. Cer	mento Portland	1
1.1.1.	Definición	1
1.1.2.	Fabricación de cemento Portland	1
1.2. Har	rina cruda	2
1.2.1.	Definición	2
1.2.2.	Preparación de harina cruda	2
1.2.3.	Quemabilidad de la harina cruda	5
1.3. Clír	nker	12

	1.3.1.	Definición	12
	1.3.2.	Composición del clínker	12
	1.3.3.	Parámetros composicionales del clínker	15
	1.3.4.	Etapas del proceso de clinkerización	16
1.4	1. Geo fabr	ología de las fuentes de materias primas para la ricación de cemento Portland	17
	1.4.1.	Materiales usados en la fabricación de cemento	17

2. MARCO METODOLÓGICO

2.1.	Recurso h	numano	21
2.2.	Infraestrue	ctura	21
2.3.	Metodolog	gía experimental	21
2.3	.1. Univ	erso y muestra	21
	2.3.1.1.	Universo	21
	2.3.1.2.	Muestra	22
2.3	.2. Mate	eriales	23
	2.3.2.1.	Equipo	23
	2.3.2.2.	Cristalería	24
	2.3.2.3.	Reactivos	24
	2.3.2.4.	Utensilios, herramientas y otros	25

2.3.3.	Preparación de harina cruda	25
2.3	.3.1. Análisis de composición química, criterios	

		de selección y proporciones propuestas	
		para las mezclas	26
2.3.	3.2.	Molienda	27
		2.3.3.2.1. Procedimiento para la molienda	
		de materiales	27
		2.3.3.2.2. Análisis de fineza de mezclas	
		molidas representativas	28
		2.3.3.2.3. Selección del tiempo de	
		molienda	29
2.3.3	3.3.	Pérdida al fuego	31
2.3.3	3.4.	Análisis de óxidos por fluorescencia de	
		rayos X	31
2.3.4.	Calo	cinación de muestras de harina cruda	32
2.3.4	4.1.	Determinación de tiempo óptimo de	
		calcinación	33
2.3.4	4.2.	Determinación de cal libre CaOL en	
		muestras de clínker, método ASTM C114	34
		2.3.4.2.1. Preparación de soluciones	34
		2.3.4.2.2. Análisis de cal libre	34
2.3.5.	Dete	erminación de curvas de CaO en función de	
	LSF		34
2.3.6.	Dete	erminación del modelo matemático multi-	
	varia	able en función de LSF y MS	34

3. RESULTADOS

3.1.	Tiempo óptimo de quemado	37
3.2.	Cal libre –CaOL- en clínker obtenido a través del quemado de harinas crudas preparadas a nivel de laboratorio con diferentes módulos de saturación de cal –LSF- y módulos de sílice –MS-	39
3.3.	Modelo matemático de la cal libre en función del LSF y el MS	43
3.4.	Análisis de varianza simple aplicada a cada uno de los conjuntos de datos y evaluación de los coeficientes obtenidos en los modelos matemáticos	
	para cada material	44
4. I	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	45
CONCLU	JSIONES	55
RECOMENDACIONES		57
BIBLIOGRAFÍA		
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		
REFERENCIAS DE INTERNET		
APÉNDICES		
ANEXOS		

INDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1.	Diagrama esquemático de la fabricación del cemento	2
2.	Perfil de especies minerales que existen a cada temperatura mientras se da el progreso de la reacción	
	de clinkerización	13
3.	Curvas de porcentaje de retenido en la malla mesh 325 respecto a los minutos de molienda usando los tres	
	materiales de referencia G1-M01, G1-M04 y G1-M10	30
4.	Cal libre porcentual obtenida para las mezclas del extremo superior de LSF en las pruebas de	
	determinación del tiempo óptimo de quemado	37
5.	Cal libre porcentual obtenida para las mezclas del extremo inferior de LSF en las pruebas de	
	determinación del tiempo óptimo de quemado	38
6.	Cal libre porcentual obtenida en pruebas de quemado de harinas crudas preparadas con módulos de composición LSF y MS diferentes usando el grupo 1	
	(G1) de materiales de ZCCG	39
7.	Superficie obtenida a partir de la cal libre –CaOL- obtenida para cada diferente harina cruda preparada con módulos de composición LSF y MS diferentes	
	usando el grupo 1 (G1) de materiales de ZCCG	40

V

8.	Cal libre porcentual obtenida en pruebas de quemado de harinas crudas preparadas con módulos de composición LSF y MS diferentes usando el grupo 2	
	(G2) de materiales de ZCCG	41
9.	Superficie obtenida a partir de la cal libre –CaOL- obtenida para cada diferente harina cruda preparada con módulos de composición LSF y MS diferentes	40
	usando el glupo 2 (G2) de matemales de 2000	42
10.	Fotografías del material de ZCCG nivel 968 estudiado	78
11.	Fotografías del material de ZCCG nivel 968 estudiado	78
12.	Fotografías del material de ZCCG nivel 968 estudiado	79
13.	Fotografías del material de ZCCG nivel 968 estudiado	79
14.	Molino de anillos para obtención de muestras	
	pulverizadas de harina cruda y muestras calcinadas	80
15.	Tamizadores de corriente de vacío	80
16.	Mufla para pruebas de calcinación – clinkerización	81
17.	Prensa para forjar pastillas de harina cruda con etanol	81
18.	Residuos de pruebas mixtas con etilenglicol y otros reactivos en la prueba ASTM C114	82
19.	Etilenglicol grado reactivo para prueba ASTM C114	82
20.	Adición de etanol a la harina cruda preparada para formar la pasta para hacer las pastillas prensadas	83

21. Mezcla de etanol y harina preparada para hacer las pastillas prensadas	83
22. Prensado de la pasta de harina cruda con etanol para formación de la pastilla para pruebas de quemado	84
23. Crisoles usados para las pruebas de quemado	84
24. Crisol cerámico con pastilla prensada de harina cruda	85
25. Crisol cerámico incandescente sacado de la mufla tras una prueba de quemado	85
26. Muestra calcinada de harina cruda lista para realizarle la prueba de cal libre	86
27. Cristalería y equipos varios usados en la prueba de cal libre ASTM C114	86
28. Bureta automática para prueba de cal libre ASTM C114	87
29. Desecadora de muestras usada para remoción de humedad en harina cruda	87
30. Perfil de temperatura durante el calentamiento	88
31. Diagrama representativo de la secuencia de molienda	101
 Diagrama de Ishikawa para la resolución del problema de tesis 	103
 Requisitos académicos para la resolución del problema de tesis 	104

TABLAS

I.	Tamaño de muestras según la etapa del muestreo	22
Ш.	Perfil de composición química de los materiales seleccionados de los muestreados en cantera	26
111.	Cantidades de material propuestas para la preparación de 50 gramos de las múltiples harinas crudas usando Ca1, Si1 y Si4	27
IV.	Condiciones fijas para la molienda de materiales	28
V.	Condiciones fijas para el análisis de fineza	29
VI.	Retenidos porcentuales de cada mezcla representativa a 90 segundos en los tamices mesh 325, 200, 170 y 70	30
VII.	Condiciones fijas para prueba de pérdida al fuego	31
VIII.	Condiciones fijas para la preparación de muestras para XRF	31
IX.	Variables necesarias para la formulación de un modelo matemático lineal de varias variables	35
Х.	Prueba de hipótesis para los coeficientes del modelo obtenido para el Grupo 1 de materiales	44
XI.	Prueba de hipótesis para los coeficientes del modelo obtenido para el Grupo 2 de materiales	44
XII.	Volúmenes (ml) de acetato de amonio usando el método ASTM C114	68

XIII.	Perfil de composición química de materiales	69
XIV.	Valores en gramos (g) de diferencial másico en la	
	prueba de fineza a muestras representativas	69
XV.	Volúmenes de acetato de amonio pruebas de determinación del tiempo óptimo de quemado	70
XVI.	Perfil de composición química de las muestras preparadas del grupo 1, -G1-, usando la fuente Si1 de	
	sílice	70
XVII.	Perfil de composición química de las muestras preparadas del grupo 2, -G2-, usando la fuente Si2 de	
	sílice	71
XVIII.	Volúmenes (ml) de acetato de amonio por aplicación	
	vía húmeda, con sus respectivas cales libres obtenidas	72
XIX.	Proporciones másicas de las mezclas de cada grupo	
	propuestas según la muestra de cálculo	73
XX.	Finezas de las mezclas representativas. Se muestran tanto los porcentajes de retenido como los porcentajes	
	que pasan a través de la respectiva malla	74
XXI.	Cales libres obtenidas para la determinación del tiempo óptimo de quemado usando cada respectivo	
	grupo de materiales	74
XXII.	Matriz para el análisis de varianza de dos factores	75

IX

XXIII.	Ecuaciones que relacionan las variables LSF y MS en el análisis de varianza de dos factores	76
XXIV.	Resultados de la regresión obtenida vía Polymath para los datos del Grupo 1	77
XXV.	Resultados de la regresión obtenida vía Polymath para los datos del Grupo 2	77
XXVI.	Valores de temperatura interna de la mufla usada en la experimentación durante el calentamiento por 6 horas previas	88
(XVII.	Tamaño de muestra a obtener basado en el tamaño de partícula máxima	92
XXVIII.	Tamaño de muestra a obtener basado en el tamaño de partícula máxima	95
XXIX.	Contenidos porcentuales del fase líquida en clínker respecto a los cambios del módulo de fundentes MA,	
	siendo estos 2.0, 1.25 y 0.64 respectivamente	102

LISTA DE SÍMBOLOS

A ₄₅	Retenido en tamiz de 45 micrones insoluble en
	solución de acido acético
θ	Tiempo
μm	Micrómetro
AI2O3	Óxido de aluminio
٥C	Grado Celsius
Cn	Enésima corrida de un experimento
Ca (n)	Enésima fuente de calcio
CaO	Óxido de calcio
CaOL	Cal libre
CaOL ₁₄₀₀	Cal libre obtenida por quemado a 1400 °C
C2F	Ferrito dicálcico
C2S	Silicato dicálcico
C3S	Silicato tricálcico
C3A	Aluminato tricálcico
C4AF	Aluminoferrito tetracálcico
Fa	Factor acetato
Ftamiz	Factor de tamiz
Fe2O3	Óxido de hierro
G (n)	Enésimo grupo de materiales
LOI	Pérdida al fuego (Loss on ignition)
LSF	Módulo de saturación de cal
MA	Módulo de alúmina
МСа	Masa de material calizo
MEILSF	Mezclas del extremo inferior de LSF
MESLSF	Mezclas del extremo superior de LSF
MgO	Óxido de magnesio
M (n)	Enésima mezcla de material

MSi	Masa de material silíceo
MS	Módulo de sílice
Nm	Número de materiales por usar en mezclas
Np	Número de parámetros por definir en una mezcla
P(n)	Enésimo peso de una muestra en un ensayo
PF	Pérdida al fuego
Pret	Peso de retenido directamente de la balanza
%Ret	Porcentaje de retenido
Si (n)	Enésima fuente de sílice
SiO2	Óxido de sílice
т	Temperatura
T ₁₂₅	Retenido total en tamiz de 125 micrones
TOQ	Tiempo óptimo de quemado
ZCCG	Zona de contacto de capas geológicas

GLOSARIO

- Alita Silicato tricálcico. Principal mineral que constituye el clínker.
- Alpine Analizador de fineza por corriente de vacío. Posee múltiples tamices sobre los cuales se agrega la muestra a analizar, y se permite que una corriente de vacío succione el material que pasa a través del tamiz.
- Antiaglutinante Sustancia que evita la agrupación de las partículas de un sólido.
- Arcilla Material constituido por agregados de silicatos de aluminio procedentes de la descomposición de minerales de aluminio, de apariencia blanca en su forma pura.
- Arcilloso Relativo a las arcillas. Forma genérica de denominación de materiales ricos en silicio, aluminio y hierro, cuyo origen son las arcillas. Hay de diferentes tipos y se clasifican de varias formas, según su forma, estructura, minerales, etc.
- ASTM C114 Método estándar para cuantificación de cal libre vía húmeda en muestras de cemento y clínker, usado comúnmente en la industria de cemento.

XIII

- Belita Silicato dicálcico. Es uno de los minerales principales del clínker, precedido en proporción por la alita.
- CalcáreoRelativo al calcio. Que contiene gran proporción de
calcio en sus múltiples formas minerales y químicas.
- Cal libre (CaOL) Óxido de calcio presente en la mezcla clinkerizada, que por condiciones del proceso, permaneció sin combinar adecuadamente para la formación de productos finales de la reacción de sinterización.
- Calcinación Proceso de calentamiento de sustancias a altas temperaturas para propiciar descomposición térmica, cambios estructurales o químicos en la sustancia.
- Caliza marmolizada Caliza cristalizada por acción de metamorfismo de las rocas sedimentarias.
- **Cemento Portland** Material pulverulento con propiedades hidráulicas, el cual se usa como conglomerante, principalmente en la fabricación de concreto. Contiene materiales de origen arcilloso y calcáreo y un bajo porcentaje de yeso.
- Clínker Material polimineral que es el principal componente del cemento Portland, producto de la calcinación y sinterización de materiales ingresados al horno.

- Clinkerización
 Proceso de alta temperatura de transformación de materiales calcáreos y arcillosos en proporciones adecuadas, para formar principalmente alita y belita.
 Descarbonatación
 Reacción endotérmica por descomposición térmica de carbonatos.
- DeshidrataciónPérdida de agua ligada o no ligada de una sustanciapor acción física o química.

Deshidroxilación Adición del radical OH- a una molécula.

Esquisto Roca con metamorfismo medio, con alto contenido de sílice.

Extrán Detergente para lavados automáticos de equipo de laboratorio.

FilitaRoca con metamorfismo bajo a medio, por debajo
de los esquistos.

Granulometría Medición de los granos de una formación sedimentaria y el cálculo de la abundancia de los correspondientes a cada uno de los tamaños previstos por una escala granulométrica.

Harina cruda Mezcla homogénea polimineral y polidispersa de materiales pulverizados, preparada química y granulométricamente para ser ingresada al proceso de clinkerización en el horno de cemento.

XV

- Isócrono Dícese de procesos que se llevan a cabo en un mismo período de tiempo.
- Isotérmico Dícese de procesos que se llevan a cabo a una misma temperatura.
- Margas Roca sedimentaria alta en arcillas y minerales ricos en aluminio, con alto contenido de sílice, pero origen calcáreo.
- Material normalizado Material cuya composición mineral y química es ampliamente conocida, y cuya disponibilidad permite que sea usado para fines específicos propiciados por las características que posea.
- Mesh Estándar de medición de tamaño de partícula y perfil granulométrico de algún material particulado, tanto para caracterización de los materiales como para definición de los tamices.
- Metaborato de litio Sustancia usada como medio fundente para el análisis por fluorescencia de rayos X.
- Metamorfismo Transformación, sin cambio de estado, de la estructura o la composición química o mineral de una roca cuando se somete a condiciones de temperatura o presión distintas de las que la originaron o cuando recibe inyección de fluidos.

Mezclas del extremoMezclas preparadas de forma que representaran losinferior de LSFmínimos LSF's del rango práctico.(MEILSF)

Mezclas del extremoMezclas preparadas de forma que representaran lossuperior de LSFmáximos LSF's del rango práctico.(MESLSF)

Módulo de alúmina Módulo que indica la relación entre el óxido de aluminio y el óxido de hierro. El valor de este módulo determina propiedades fisicoquímicas del proceso, tales como: temperaturas de fase líquida, zona de fase líquida, etc.

- Módulo deMódulo usado en la industria de fabricación desaturación de calcemento, también conocido como 'módulo(LSF)hidráulico'. Indica la razón de óxidos de calcio
respecto a los óxidos de aluminio, hierro y sílice,
para predecir la proporción de formación de los
minerales necesarios del clínker, alita y belita. Se
usa tanto en harina cruda como en clínker.
- Módulo de sílice Módulo usado en la industria de fabricación del cemento, el cual indica la relación de óxidos de sílice y la sumatoria de los óxidos de hierro y aluminio en mezcla cruda o clínker.

- Molino de anillos Molino que permite la reducción de tamaño de partícula desde 0.5 centímetros hasta un 90% que pasa por tamiz con mesh 70.
- Molino de discos Molino que permite la reducción de tamaño de partícula desde 1 centímetro hasta 0.5 centímetros como medida máxima.
- Pérdida al fuego
 Diferencial másico porcentual de una muestra que es calcinada en una mufla durante 30 minutos a 950
 °C. Es un indicador del contenido de materiales que liberan dióxido de carbono y otros subproductos generados por descomposición térmica. Generalmente denominado con la iniciales de su nombre en inglés (Loss on ignition).
- Pizarra Roca con bajo metamorfismo por compactación de arcillas, compuesta principalmente por cuarzo y muscovita.
- Prehomogenización Dícese de la mezcla inicial que se hace con las materias primas directamente extraídas de la cantera para mejorar la distribución y homogenización de los materiales. Se hace en lotes de material con composición y proporción definida, el cual estará listo para pasar a los procesos de molienda y horno de clínker, en donde se busca que existan menores desviaciones composicionales y granulométricas.

- Quemabilidad Aptitud de una mezcla cruda para poder reaccionar a altas temperaturas y convertirse en clínker. Por convención, la medida de la quemabilidad se hace a través de la cal libre remanente después del clinkerizado, o el tiempo para llegar debajo de un nivel de cal libre, que generalmente se considera un 2% de cal libre.
- Quemado Proceso de calcinación, clinkerización y sinterización que se lleva a cabo para transformar la mezcla cruda en clínker, desde el calentamiento de la mezcla, reacciones químicas a altas temperaturas y enfriamiento.
- QuemadoProceso de calcinación o clinkerización deequivalentesustancias que ocurre de la misma forma en
términos de la fuente, distribución, intensidad y
ritmo del calor suministrado.
- Retenido insolubleMaterial retenido en tamiz de 45 micrones, que seen tamiz de 45considera generalmente cuarzo, el cual es unamicrómetros (A45)variable crítica en la quemabilidad de un material.
La prueba de insolubilidad se realiza en ácido
acético glacial, haciendo pasar el material a través
de un tamiz estándar de 45 micrómetros.
- **Roca sedimentaria** Roca cuyo origen es la sedimentación de minerales sobre otra roca. Generalmente, son las rocas más jóvenes, que yacen en los estratos superiores.

- Sílice Nombre genérico del óxido de silicio SiO2. Principal constituyente de las arenas, aparece en la naturaleza de forma pura como cuarzo.
- Sinterización Proceso de alta temperatura que ocurre arriba de la calcinación. Es un proceso que se lleva a cabo con materiales metálicos pulverizados que son maleados con ciertos objetivos finales de acabado.
- Tiempo óptimo de
quemadoTiempo ideal para obtener ciertas condiciones de
calcinación en pruebas experimentales. El tiempo
óptimo de quemado a nivel industrial, será aquel
que permite el mayor rendimiento en la conversión
de materias primas a clínker usando la menor
cantidad de recursos, combustibles, etc.
- Trituradora deTrituradora que reduce partículas desde 5quijadascentímetros hasta 1 centímetro de tamaño máximo
de partícula.
- Volcano-Sedimentario Dícese de los materiales sobre la corteza terrestre cuyo origen es una combinación de fenómenos ígneos y sedimentarios, produciendo masas heterogéneas de material.
- XRD (X-Ray Difracción de rayos X. Análisis basado en las diffraction)
 propiedades ópticas de los materiales cristalinos, los cuales pueden ser caracterizados y cuantificados a través de la difracción que producen sobre un rayo X o de alta energía que es emitido.

XX

XRF (X-ray
 Fluorescence)
 Fluorescence
 Fluorescence

Zona de contacto de
capas geológicasZona donde ocurre el cambio de una capa
geológica a otra y donde puede o no existir una
transición química y mineral entre los materiales
involucrados debido al origen de la formación de
los estratos. En esta zona inicia la diferenciación
química, granulométrica y mineralógica de los
materiales de las respectivas capas.

XXII

RESUMEN

Se investigó la quemabilidad de dos diferentes materiales de la zona de contacto de capas geológicas –ZCCG- del nivel 968 de la cantera de materiales de la planta San Miguel de Cementos Progreso, El Progreso, a través de la cuantificación de la cal libre –CaOL- remanente en muestras de clínker producto del quemado a 1350 °C de harina cruda preparada a nivel de laboratorio con materiales extraídos de la zona mencionada.

Se determinó un tiempo óptimo de quemado de 45 minutos para las muestras analizadas, con el cual se procedió a quemar las muestras preparadas con distintos módulos de saturación de cal –LSF-, obteniendo efectivamente muestras de material clinkerizado a las cuales se les determinó el contenido de cal libre por vía húmeda.

A partir de la determinación del tiempo óptimo de quemado, del perfil de composición química de las harinas crudas preparadas y de la cal libre en las muestras calcinadas obtenidas, se trazaron curvas de cal libre en función del módulo de saturación de cal –LSF-, con los cuales se determinó una proporcionalidad directa entre las variables y se diseñó un modelo matemático, tomando en cuenta únicamente la contribución química de los materiales al modelo de quemabilidad, bajo condiciones de granulometría y quemado controladas y equivalentes.

Se determinó finalmente independencia de la quemabilidad de las mezclas preparadas con material de –ZCCG- en función de la variable MS, cuando el contenido de óxido de calcio en las fuentes de sílice es mayor a un 21%.

XXIII

XXIV

OBJETIVOS

GENERAL

Evaluar el parámetro de composición cal libre porcentual –CaOL- en clínker en función del módulo de saturación de cal –LSF- en harinas crudas preparadas y quemadas, obtenidas de materiales de una zona de contacto de capas geológicas, a nivel de laboratorio.

ESPECÍFICOS

- Determinar el tiempo óptimo de quemado para las muestras preparadas a través de la medición de la –CaOL- a 4 diferentes tiempos de quemado.
- Determinar la –CaOL- de clínkeres obtenidos a partir de harinas crudas a nivel de laboratorio usando materiales de dos puntos de una zona de contacto de capas geológicas –ZCCG-, durante el tiempo óptimo determinado y con mezclas preparadas dentro del rango de valores de LSF de 98.00 ± 10.00 unidades.
- Obtener un modelo matemático del parámetro –CaOL- en función de las variables LSF y MS, para describir la quemabilidad del material en el rango de LSF investigado.
- Evaluar la existencia de diferencias significativas en la cal libre –CaOLsignificativas mediante un análisis estadístico de varianza simple – ANOVA-.

XXVI
HIPÓTESIS

Hipótesis experimental

"Es posible encontrar una relación directa entre los parámetros cal libre y el módulo de saturación de cal en el clínker obtenido a partir del quemado de harinas crudas preparadas con material de zona de contacto de capas geológicas."

Hipótesis estadística

Hi: "Existe diferencia significativa de cal libre –CaOL- encontrada en el clínker en función del módulo de saturación de cal – LSF- y del módulo de sílice –MS-, para harinas crudas preparadas con materiales de zona de contacto de capas geológicas."

Ho: "No existe una diferencia significativa."

XXVIII

MARCO TEÓRICO

1.1. Cemento Portland

1.1.1. Definición

Es un material pulverulento hidráulicamente activo, resultante del calentamiento de una mezcla de materiales de origen calcáreo y arcilloso en un horno rotatorio a aproximadamente 1400 °C, seguido de una molienda y la adición de un porcentaje bajo de yeso. Posee diversas aplicaciones, entre ellas la más importante: la obtención de concreto. También es usado para pegar superficies de distintos materiales o revestimientos de superficies como protección. El fraguado del cemento Portland ocurre por la evaporación del agua plastificante, por transformación química interna, por hidratación y por el crecimiento de los cristales entrelazados.

1.1.2. Fabricación de cemento Portland

La fabricación de cemento se puede resumir en las siguientes etapas:

- a. Extracción de materias primas
- b. Reducción de tamaño de partícula y homogenización (harina cruda)
- c. Procesos de calcinación y clinkerización (clínker)
- d. Molienda de clínker y mezcla con aditivos

Como materias primas del cemento Portland se usan calizas de distintos tipos, margas, arcillas, areniscas, esquistos, o cualquier otra fuente de materias ricas en calcio y sílice. Las mezclas de estos materiales se deben hacer controlando la composición química en un rango definido y evitando algunos constituyentes como el magnesio, los álcalis y el azufre. Los óxidos que deben ser controlados son los de calcio, sílice, aluminio y hierro, que vienen en sus formas como carbonatos, silicatos, hidróxidos y otras formas químicas y en

proporciones específicas como minerales. La fabricación del cemento se lleva a cabo en varias etapas, las cuales se presentan en el siguiente diagrama.



Figura 1. Diagrama esquemático de la fabricación del cemento

Fuente: García Andrade, David. Fabricación de Cemento. Página 1.

1.2. Harina cruda

1.2.1. Definición

Se le conoce como harina cruda a la mezcla de materias primas crudas con composición poli-mineral y poli-dispersa que han sido pulverizadas, homogenizadas y con composición química definida, con características adecuadas y reguladas para poder entrar en los procesos de calcinación y clinkerización.

1.2.2. Preparación de harina cruda

En la mayoría de procesos modernos, la preparación de harina cruda se lleva a cabo ingresando material pre-homogenizado a molinos de tipo vertical o de bolas y controlando los perfiles de composición química y granulométrica de forma que se mantengan en los valores deseados. El control de los porcentajes de los óxidos se hace usando materiales correctivos durante la operación de los molinos, que pueden ser calizas de alta pureza, materiales ricos en sílice y algunos materiales con valores considerables de óxidos de hierro. Los sistemas actuales de pre-homogenización permiten que la cantidad de materiales correctivos sea mínima, debido a que los ajustes se hacen principalmente en la etapa de pre-homogenización. El control de los porcentajes retenidos en tamices de 100 y 200 micrómetros, los cuales ambos deben ser generalmente menores al 10%. La eficiencia de los molinos depende de la finura obtenida, debido a que altos porcentajes de retenidos implican mayor re-circulación y tiempo de residencia de los materiales dentro del equipo.

1.2.2.1. Composición química de la harina cruda

Las materias primas usadas en la fabricación de cemento deben contener valores de óxidos que permitan que la mezcla homogenizada tenga la composición correcta al final de la formación de los lotes de material. Los porcentajes medios de los óxidos individuales en harina cruda para la producción de clínker para cemento Portland son:

- a. óxido de calcio, $42.0 \pm 1.0\%$
- b. óxido de silicio, $13.5 \pm 0.5\%$
- c. óxido de aluminio, $3.25 \pm 0.3\%$
- d. óxido de hierro, $1.75 \pm 0.25\%$
- e. oxido de magnesio, menor a un 2%
- f. pérdida al fuego, $35 \pm 2\%$
- g. óxidos de sodio + potasio, $0.7 \pm 0.3\%$

1.2.2.2. Mezclas, proporciones y módulos de control de composición

Dentro de la fabricación de cemento es necesaria la caracterización de los materiales a usarse, conociendo su perfil de composición química y evaluando menos rigurosamente su origen y contenido mineral. Existe una regla empírica que plantea que una harina cruda debe estar preparada con proporción de 80% de materiales calizos contra 20% de materiales arcillosos y así es adecuada para la calcinación y formación de clínker de buena calidad, pero técnicamente y debido a los controles modernos de calidad de los procesos, debe realizarse un muestreo constante de los materiales y determinar los porcentajes de óxidos que contienen las materias primas, de forma que se obtengan mezclas de composición conocida, trazable y ajustable.

En la fabricación de cemento, se acostumbra trabajar con tres módulos que agrupan los porcentajes de los óxidos más importantes, siendo estos:

 a. LSF, o módulo hidráulico. Es la razón entre el CaO y los otros tres óxidos principales, y se calcula de la siguiente manera:

$$LSF = CaO / (2.8 SiO2 + 1.2Al2O3 + 0.65Fe2O3)$$
(Ec. 1)

 MS, o módulo de sílice. Es la razón entre el SiO2 y los otros dos óxidos principales:

$$MS = SiO2 / (Al2O3 + Fe2O3)$$
 (Ec. 2)

c. MA, o módulo de fundentes. Es la razón entre el óxido de aluminio y el óxido de hierro:

Estos módulos se trabajan en términos de los óxidos que aparecen en el clínker y no con base en los porcentajes de los elementos o compuestos originales que se obtienen en las materias primas, es decir, que se cuantifica la cantidad potencial de óxidos de calcio, silicio, aluminio y hierro, aunque existan todavía como otras versiones minerales, carbonatos, silicatos, hidróxidos, etc., las cuales son las que existen en la naturaleza.

Los materiales se pueden mezclar de tal forma que se obtenga un balance del LSF, pero los contenidos de hierro y aluminio quedan fijos dependiendo de la composición química de cada material individual. A pesar de que una pequeña cantidad de óxidos de sílice, hierro y aluminio provienen de los materiales calcáreos, estos óxidos tienen su fuente principal en los materiales arcillosos. Teniendo dos materiales diferentes se puede definir un solo módulo, de tal forma que para definir cierta cantidad de parámetros, se necesita un número de materiales específico, dado por la ecuación:

$$Nm = Np + 1 \qquad (Ec. 4)$$

Donde Nm es el número de materiales a usar y Np el número de parámetros a definir en la mezcla. En la práctica, preferiblemente se usan 5 o 6 materiales para controlar la composición, y los óxidos deben irse ajustando según las características composicionales de los materiales.

1.2.3. Quemabilidad de la harina cruda

1.2.3.1. Definición

La quemabilidad se define como la aptitud y facilidad que tiene la harina cruda para poderse combinar entre sí y formar clínker. Técnicamente, es la cantidad de transferencia de masa de la fase cruda a la fase clínker. La composición final del clínker es una forma evidente de determinar la calidad del cemento y una medida de la quemabilidad. Por convención, la quemabilidad de una mezcla se mide a través de la cuantificación de cal libre (CaOL) en el clínker después de quemar la mezcla por un tiempo y temperaturas definidos:

$$CaOL = f(\theta, T)$$
 (Ec. 5)

La expresión de la quemabilidad se hace generalmente a través de dos medidas:

- a. Medida de la cal libre de una curva isócrona a una temperatura constante; en este caso, valores mayores de cal libre son medida de menor quemabilidad.
- b. Medida del tiempo de una curva isotérmica para alcanzar una cal libre menor al 2%; para este caso, el aumento del tiempo es medida de menor quemabilidad.

1.2.3.2. Factores que determinan la quemabilidad

La quemabilidad de una mezcla depende de varios factores divididos según su naturaleza:

- a. Composición química.
- b. Composición mineralógica.
- c. Composición granulométrica.
- d. Tratamiento térmico.

1.2.3.2.1. Composición química

La composición de la harina cruda puede variar un amplio rango debido a las características de los materiales usados. En el proceso de fabricación de clínker, 90% de los constituyentes de la mezcla contienen los cuatro óxidos principales, CaO, Al2O3, SiO2 y Fe2O3, y el 10% restante lo conforman constituyentes menores. Cada componente de la mezcla cruda genera efectos individuales y combinados sobre la quemabilidad total en términos de su composición química. Los efectos de la composición química son considerables y existen rangos límite en los cuales se tienen que manejar para la producción.

Existen modelos que describen la quemabilidad en términos de su composición química y mineralógica, entre los cuales se encuentran los propuestos por Kock, Christensen, Fundal y Johansen (Fuente: Ref. bibliográfica no. 6). Estos modelos tratan de predecir la cal libre obtenida al calcinar cierta mezcla con determinada granulometría y composición, considerando que hay factores que influyen proporcionalmente poco que pueden ser descartados y considerados como nulos. El modelo que modernamente se considera que interpreta la quemabilidad en forma concisa y dentro de los límites en los que se trabaja prácticamente en las plantas de cemento es el modelo de Johansen (Fuente: Holderbank, Cement Seminar 2005), dado por la ecuación:

$$CaOL_{1400}=0.35(LSF-96) + 1.58(Ms-1.6) + 0.55A_{45} + 0.12T_{125}$$
 (Ec. 6)

En donde:

<u>A₄₅</u>= residuo insoluble total de la harina cruda del retenido en 45 μ m, por vía húmeda, luego de la digestión en ácido acético al 20%.

<u>T₁₂₅</u>= residuo total de la harina cruda en 125 μm por vía húmeda. La ecuación 6 describe un comportamiento genérico, y el modelo puede ser refinado dependiendo de las condiciones de quemado, tratamiento térmico y consideraciones acerca de las fuentes con las que se prepara la harina cruda. Porcentualmente, un 80% de la quemabilidad está determinada por la química de la mezcla, de la cual, casi un 100% está determinada por los módulos LSF y MS.

1.2.3.2.1.1. Efectos producidos por el LSF.

El parámetro más importante y fácil de fijar es el LSF, si se consideran fuentes de material calizo de alta pureza. Debe estar en el rango de 0.90 a 1. Valores altos de LSF hacen difícil el quemado de la harina cruda, a pesar que se consigue una buena relación alita a belita por el exceso de cal libre presente. Este exceso de cal libre resulta ser contraproducente para la resistencia final del cemento, alto calor de hidratación y falsas altas resistencias tempranas.

1.2.3.2.1.2. Efectos producidos por el MS.

El rango límite del MS para mezclas es de 1.9 a 3.2. Un valor alto de MS resulta en una mezcla difícil de quemar, con gran consumo de combustible, dificultad en la formación de la costra y consecuente calentamiento del casco, deterioro del ladrillo refractario y efectos en el clínker producido, el cual endurece lentamente en el cemento.

1.2.3.2.1.3. Efectos producidos por el MA.

El MA o módulo de fundentes tiene un rango límite de 1.5 a 2.5. Altos valores de este módulo imparten mezclas difíciles de quemar y por lo tanto, altos consumos de combustible. Un alto MA permite fraguados rápidos y altas resistencias a corto plazo. Este módulo controla los roles de los fluxes en la mezcla.

1.2.3.2.1.4. Efectos producidos por el óxido de magnesio.

El óxido de magnesio es el componente secundario no volátil más importante, pudiendo estar presente hasta en un 5%. Su efecto en la quemabilidad se da en valores altos a través de la reducción de la viscosidad de la fase líquida del clínker, favorece la disolución de silicato dicálcico y de cal libre a mayores temperaturas, produce problemas en la zona de quemado y aumenta la proporción de silicatos tricálcicos. Un efecto negativo se da por la aparición de cristales de periclasa cuando el valor está arriba del 2%, lo que produce bajas resistencias y falta de solidez.

1.2.3.2.2. Composición mineralógica.

Los elementos calcio, silicio, hierro, aluminio y magnesio aparecen en varias formas minerales en las materias primas y se disocian en óxidos bajo el tratamiento térmico en el horno. Los componentes calcáreos principalmente son carbonato de calcio y una pequeña cantidad de sílice, magnesio y hierro. Los componentes arcillosos principalmente son sílice como óxido de sílice, aluminio, hierro, óxido de calcio, magnesio, azufre, sodio y potasio. Adicionalmente a estos, se pueden ingresar ingredientes correctivos y modificadores, los cuales consisten en diferentes compuestos inorgánicos que aceleran las reacciones de clinkerización. Un ejemplo es la fluorita, y su acción es a través de la disminución del punto de fusión de la mezcla.

1.2.3.2.2.1. Fuentes de calcio

Como fuentes principales de CaO (como carbonatos), se encuentran la calcita, aragonita, dolomita, ankerita y otros. La dinámica de los carbonatos en la mezcla cruda depende del tipo de carbonatos, su estructura cristalina, peculiaridades micro-estructurales, la dispersabilidad de los cristales y las impurezas presentes. La temperatura de disociación y aparecimiento del óxido

9

de calcio en el estado más reactivo decrece en el orden de los siguientes minerales de calcio:

Calcita > aragonita > dolomita > ankerita

1.2.3.2.2.2. Fuentes de sílice, aluminio y hierro

Los óxidos de sílice de las mezclas crudas tienen su origen en minerales arcillosos como la caolinita, montmorilonita, hidrómicas, micas, anfíboles, pirofilitas y feldespato. Los óxidos de aluminio y hierro aparecen en las micas, diásporas, bohemitas, hidrohematitas, goethitas y feldespatos. La reactividad de los minerales arcillosos con el óxido de calcio va en orden creciente de los siguientes minerales ricos en sílice:

Muscovita > montmorilonita > clorita > ilita > caolinita

El óxido de sílice amorfo o el combinado con óxidos de aluminio, calcio o hierro, reacciona mejor que el óxido de sílice libre.

1.2.3.2.3. Composición granulométrica

Además de las consideraciones mineralógicas y de composición química, una de las influencias mas considerables en la quemabilidad de mezclas crudas es la fineza y la distribución de tamaños de partícula, la fineza definida por el tipo de molienda y la distribución, por una combinación del tipo de molienda y las características minerales de los materiales crudos y su facilidad de molienda.

1.2.3.2.3.1. Fineza y distribución de tamaños de partícula

La fineza y la distribución de tamaños de partícula afectan grandemente la quemabilidad de la mezcla cruda. Una mayor área superficial dada por menor tamaño de partícula, permite una sinterización mejor y a menor temperatura.

Solo algunos casos de mezclas, no presentan diferencias al aumentar la molienda.

1.2.3.2.3.2. Cuarzo y calcita

Existen incrementos muy marcados en la cal libre final del clínker por aparición de partículas de cuarzo arriba de los 45 micrómetros. El cuarzo tiene un efecto más pronunciado, provocando que 1% de granos de cuarzo sobre 100 micrómetros puedan ser equivalentes a 6% de granos de calcita del mismo tamaño, aumentando la cal libre hasta en un 500% en ciertas condiciones de quemado.

1.2.3.2.4. Tratamiento térmico de la mezcla cruda

Debido a que la transformación de la mezcla cruda involucra transferencia de calor y de masa, hay ciertas consideraciones adicionales a las características implícitas de los materiales crudos, relacionadas con el tratamiento térmico y la forma de quemado.

1.2.3.2.4.1. Temperatura de quemado

Se pretende principalmente la formación de la fase alita en el clínker, generalmente entre 1400 a 1450 °C. Si esta temperatura no es alcanzada, existen fluctuaciones o existen gradientes de temperatura en la masa del material, puede haber reacciones incompletas, mala transferencia de calor, lo que repercute directamente en la calidad de clínker obtenido. Una temperatura muy alta de quemado provoca daños en el ladrillo interno, calentamiento del casco del horno, consumo excesivo de combustible, reducción en las resistencias del cemento y formación de cristales grandes de alita.

11

1.2.3.2.4.2. Tiempo de residencia

El incremento del tiempo de residencia del material en el horno repercute en una mayor formación de C4AF, mientras que la formación de C3A decrece. Se forma más C3S pero se obtiene menor C2S, además de mayor resistencia mecánica en las etapas tardías. A pesar que se pueden obtener altos valores de cal libre, el clínker no quemado completamente pero con largo tiempo de retención, produce cemento de buena calidad.

1.3. Clínker

1.3.1. Definición

Mineral sintético hidráulicamente activo producido a partir de la calcinación y sinterización de una mezcla adecuada de materiales ricos en óxidos de calcio, sílice, hierro y aluminio, el cual constituye la mayor proporción en el cemento Portland.

1.3.2. Composición del clínker

El cemento Portland tiene cinco componentes fundamentales:

- a. SiO2 3 CaO o alita, silicato tricálcico, C3S.
- b. SiO2 2 CaO o belita, silicato dicálcico, C2S.
- c. Al2O3.Fe2O3 4 CaO, aluminoferrito tetracálcico, C4AF.
- d. Al2O3 3 CaO, aluminato tricálcico, C3A.
- e. Fe2O3 2 CaO, ferrito dicálcico, C2F.
- f. CaO, cal libre sin reaccionar.



Figura 2. Perfil de especies minerales que existen a cada temperatura mientras se da el progreso de la reacción de clinkerización

Fuente: FLSmidth Institute. Pyroprocess Training CP PT 001. Página 41.

1.3.2.1. Alita

El mineral principal del clínker se conoce como alita o C3S, silicato tricálcico. Constituye de un 50 a un 70% de los clínkeres normales. Existen 6 formas cristalinas de este mineral de las cuales se han observado 3 en el clínker. Tiene una alta velocidad y un alto calor de hidratación, alcanzando rápidamente una gran resistencia mecánica. Su resistencia química es moderada respecto a la de los demás minerales.

1.3.2.2. Belita

La belita o silicato di cálcico es un mineral secundario del clínker y generalmente constituye de un 15 a un 30% del éste. Existen 5 formas del mineral de las cuales 3 formas se observan en el clínker. Este mineral además de ser un mineral final del clínker, también es un reactivo intermedio que se combina con CaO para formar alita. La belita produce un endurecimiento lento con liberación de calor debajo de los 60 cal/g. Su resistencia mecánica es grande pero tardía, y tiene mejor resistencia química que la alita.

1.3.2.3. Aluminato tricálcico

El aluminato tricálcico es otro mineral secundario del clínker y aparece después de alcanzados los 600 °C en el proceso. Se conocen dos formas cristalinas, y su proporción en clínkeres normales es de 10%. Su calor de hidratación es alto y tiene un endurecimiento rápido, sin considerable resistencia mecánica y nula resistencia química.

1.3.2.4. Alumino-ferrito tetracálcico

Este mineral es parte de la serie C2F hasta el C6A2F y cristaliza ortorrómbicamente. Se le conoce como brownmillerita y existe en los clínkeres normales en proporciones de 10%. Su tiempo de endurecimiento es largo, con bajo calor de hidratación. Posee una considerable resistencia química pero escasa resistencia mecánica.

1.3.2.5. Cal libre

Este mineral es un producto intermedio de las reacciones de clinkerización. A 800 °C, la cal libre disponible es de aproximadamente 2%, mientras que a 1000 °C, se alcanza la descarbonatación completa y hay 17%.

14

Existe en la fase clínker por las reacciones incompletas de formación de alita, y permanece en la matriz del resto de minerales del clínker. Un concreto preparado con cemento que contiene cal libre en gran proporción resulta un concreto débil, formando expansiones, grietas y otras características químicas y mecánicas no deseadas por lo que es una variable critica del control de calidad del clínker que va saliendo del horno. Su análisis puede ser en base seca o húmeda, dependiendo de los rangos de concentración. Como variable de control crítica de las plantas de cemento se usa difractometría de rayos X para su cuantificación.

1.3.3. Parámetros composicionales del clínker

El LSF, MS y MA también se usan como parámetros composicionales del clínker. Idealmente, los valores de los módulos deben de ser los mismos en clínker que en harina cruda. Desde el punto de vista de clínker, el LSF controla la razón de alita a belita, de forma que un clínker con mayor LSF tendrá una mayor proporción de alita a belita que uno con un bajo LSF. Este valor generalmente puede ser representado como un porcentaje, agregando el término multiplicativo de 100 a la ecuación. La mayoría de clínkeres que actualmente se fabrican tienen LSF's entre 0.92 - 0.98. Valores arriba de 1.0 indican que es más probable que haya cal libre en el clínker final, esto es en principio debido a que en LSF 1.0, toda la cal libre se supone combinada con belita para formar alita. Si el LSF es más alto que 1.0, el exceso de cal libre no tendrá con que combinarse y permanecerá como cal libre. En la práctica, la mezcla de materias primas nunca es perfecta y se forman regiones en las que el LSF del clínker está un poco arriba o un poco abajo del valor meta. Esto significa que siempre habrá un poco de cal libre residual, a pesar de que el LSF es considerablemente menor a 1.0. También implica que el LSF debe fijarse un poco arriba de 1.0 para que toda la belita se convierta en alita, debido al aumento de la disponibilidad del reactivo en la mezcla. Respecto al MS, un valor alto en este módulo indica que hay más silicatos de calcio presentes en el clínker y una menor cantidad de aluminatos y ferritas. Para el MA, este módulo determina las relaciones relativas potenciales del aluminato y la ferrita en la fase clínker. Un alto MA en clínker propicia una mayor formación de los silicatos tricálcio y dicálcico y de aluminato tricálcico pero reducen la formación de alumino-ferrito tetracálcico.

1.3.4. Etapas del proceso de clinkerización

Existen varias etapas que pasa la harina cruda para convertirse en clínker, respecto al gradual ascenso de temperatura. Generalmente se mencionan seis etapas térmicas delimitadas por el tipo de especies que existen y las reacciones que se llevan a cabo. Estas son:

- a. Evaporación de agua no ligada, desde los 20 °C hasta los 100 °C. Hay remoción de la humedad superficial de los sólidos.
- b. Precalentamiento de los sólidos, inicio de las reacciones de deshidratación, deshidroxilación y aparición de nuevas fases. Se da desde los 100 °C hasta los 800 °C. Desde los 650 °C comienzan las reacciones de calcinación y liberación de dióxido de carbono.
- c. Formación de las primeras cantidades de belita, aluminato y ferrita, continuación de la liberación de dióxido de carbono y aumento en la cal libre disponible para reaccionar con los compuestos de sílice. Esta etapa se da desde los 800 °C hasta los 1100 °C, donde se da la completa descarbonatación. La cal libre llega a su máximo en esta etapa. Hay formación de C12A7 como especie intermedia.
- d. Reacciones exotérmicas, formación de más belita e inicio de la reducción de la cal libre por reacción con los compuestos intermedios de sílice; formación de alumino-ferrita, de la fase líquida y primeras trazas de silicato tricálcico. La temperatura de formación de la fase líquida

depende directamente de la proporción de óxidos de aluminio y hierro (MA). Esta etapa ocurre desde los 1100 °C hasta los 1350 °C.

- e. Reacciones de clinkerización, crecimiento de las fases alita y belita. La cal libre llega a su mínimo dependiendo de las condiciones de quemado y posterior enfriamiento. Desaparición de las fases intermedias. Desde los 1350 °C hasta los 1450 °C.
- f. Enfriamiento de la mezcla. El ritmo, duración y condiciones de enfriamiento pueden provocar reversibilidad de algunas reacciones, provocando un aumento en la cal libre a bajas temperaturas y disociación de especies formadas en la clinkerización.
- 1.4. Geología de las fuentes de materias primas para la fabricación de cemento Portland
 - 1.4.1. Materiales usados en la fabricación de cemento

Los materiales usados para la fabricación de cemento y la producción de clínker son de diversa composición química y mineralógica, origen geológico, y se encuentran presentes en múltiples disposiciones a lo largo de las capas geológicas. Las condiciones para poder ser usados como materias primas es su contenido de materiales que puedan producir clínker: materiales ricos en calcio y ricos en sílice. Entre los materiales que se pueden mencionar, están:

- a. Arcillas
- b. Areniscas, cuarzo
- c. Bauxita
- d. Caliza y rocas calcáreas
- e. Caolín y arcillas calcáreas
- f. Cretas y margas

- g. Piritas, hematitas y minerales de hierro
- h. Pizarras, filitas y esquistos

1.4.1.1. Piedra caliza.

Constituye aproximadamente el 70% de los materiales extraídos para la producción de clínker. Es una roca sedimentaria que contiene una proporción considerable del compuesto carbonato de calcio y otros carbonatos, como el de magnesio. La calcita es uno de los minerales que se encuentra en mayor proporción en la piedra caliza. Otros minerales que se pueden encontrar en la caliza son la ankerita, y la dolomita. La caliza generalmente se encuentra en mezclas de minerales y rocas debido a su origen sedimentario, pero la profundidad de los mantos es sumamente variable, llegando a abarcar completamente la profundidad de la litosfera o zona de deformación.

1.4.1.2. Esquistos, filitas, margas y pizarras

Los esquistos, filitas, margas y pizarras son rocas metamórficas usadas en la fabricación del cemento, cuya proporción de sílice y aluminio es alta. Estas rocas son de textura foliada y su grado de metaformismo es de leve a medio. Los minerales que se encuentran en estos materiales son las micas, la clorita, talcos, hornablenda, grafito, muscovita, biotita, cuarzo, magnetita, ilmenita y rutilo. La mayoría de estos minerales contienen silicatos, aluminatos y otros compuestos calcinables.

1.4.1.3. Zonas de contacto de capas geológicas: capas de material sedimentario y metamórfico

Debido a la disposición estratigráfica de los materiales sedimentarios por acción natural, los materiales forman capas o "estratos". Cronológicamente, las

18

rocas metamórficas (pizarras, filitas, esquistos, gneiss) se encuentran en capas más antiguas que las de las rocas sedimentarias, por lo que generalmente serán la base del estrato de la piedra caliza. Se define como zona de contacto de capas geológicas de roca sedimentaria y metamórfica, como las zonas de inconformidades estratigráficas en las cuales pueden existir variaciones minerales y composicionales diversas debidas a los múltiples sucesos geológicos relacionados con la formación de rocas sedimentarias sobre una base de roca metamórfica. Las inconformidades también se conocen como incoherencias estratigráficas, por el hecho de que mezclan rocas viejas y jóvenes, evidenciando cambios estructurales de la geología del área. Debido a los múltiples fenómenos relacionados con el metamorfismo y la sedimentación que se dan en las capas de contacto, se da la aparición de minerales presentes únicamente en el área, principalmente si existieron sucesos metamórficos después de alguna sedimentación, es decir, ocurrió metaformismo de los materiales de los estratos.

1.4.1.3.1. Generalidades de las rocas sedimentarias.

Son rocas formadas por acumulación de sedimentos, los cuales pasan ciertos procesos que les confieren una considerable consistencia. Forman capas o estratos, y se encuentran en la litosfera sobre una base o zócalo de rocas ígneas y metamórficas. Las características principales son la existencia de estratos, por la discontinuidad de la sedimentación y la existencia de fósiles, por ser producto de procesos que no tienen grandes cambios fisicoquímicos de los materiales por presión y temperatura. Existen tres tipos de rocas sedimentarias: las detríticas, las organógenas y las químicas. Por composición se clasifican en: carbonatadas, silíceas, terrígenas, evaporitas y fosfatadas.

1.4.1.3.2. Generalidades de las rocas metamórficas.

Son rocas formadas por alteraciones de presión y altas temperaturas. Tienen su origen tanto en las rocas ígneas y sedimentarias, a través de un proceso conocido como metaformismo. Las variaciones de la presión y la temperatura provocan cambios en la química y la estructura mineralógica de las rocas originales, dando producto a nuevos minerales que conforman una roca diferente. Se clasifican según su foliación: foliadas y no foliadas. Dependiendo de las condiciones en las que se creó la roca, el metamorfismo puede ser térmico, regional o dinámico.

2. MARCO METODOLÓGICO

2.1. Recurso humano

- a. Asesor: Raúl Antonio Esteban García
- b. Tesista/investigador: Julio David Vargas García
- c. Laboratoristas de turno del Laboratorio de Control de Calidad de la planta San Miguel de Cementos Progreso, S.A.(para operación/uso de equipo analítico exclusivo del personal interno)
- 2.2. Infraestructura
 - a. Cantera de materiales de la planta San Miguel de Cementos Progreso
 S.A., finca San Miguel, Sanarate, El Progreso
 - Laboratorio de Control de Calidad de la planta San Miguel de Cementos Progreso S.A.
 - c. Laboratorio de Geología del departamento de Cantera y Trituración
- 2.3. Metodología experimental
- 2.3.1. Universo y muestra

2.3.1.1. Universo

Materiales de la zona de contacto de capas geológicas –ZCCG-, de la zona denominada como "Nivel 968" de la cantera de la planta San Miguel, Cementos Progreso, Sanarate, El Progreso.

2.3.1.2. Muestra

Se obtuvieron dos tipos distintos de muestras, materiales fuente de sílice y materiales fuente de calcio.

- a. Muestra de 4 materiales de la ZCCG fuentes de sílice.
- b. Muestra de 1 material de fuente de calcio, caliza pura, no de la ZCCG.

La obtención se realizó colectando material de la forma que lo describe el Anexo no. 2, "Muestreo de materiales de cantera". Seguido a esto, se utilizaron los equipos de reducción de tamaño respectivos, trituradora de quijadas, molino de discos y molino de anillos. El procedimiento de preparación de las muestras se incluye en el Anexo 6. Los tamaños y cantidad de muestras colectadas se presentan en la siguiente tabla:

Etapa	Tamaño	Cantidad de muestras	Tiempo de residencia
Muestreo directo en cantera	25 kg	4 esquistos / 1 calizas	No aplica
Reducción en trituradora de quijadas	12.5 – 15.0 kg	4 esquistos / 1 calizas	5 segundos
Reducción en molino de discos	8.0 – 10.0 kg (archivo principal)	4 esquistos / 1 calizas	5 segundos
Reducción en molino de anillos	50 g (como muestras iniciales para análisis XRF)	4 esquistos / 1 calizas	60 segundos

Tabla I. Tamaño de muestras según la etapa del muestreo

Fuente: Laboratorio de Geología de Planta San Miguel, Cementos Progreso.

2.3.2. Materiales

2.3.2.1. Equipo

- a. Trituradora de quijadas marca Brown, para reducción de tamaño de partícula hasta 1 pulgada, con capacidad de 200 kg/h
- b. Molino de discos Brown, para reducción de tamaño de partícula hasta 3/8 de pulgada, con capacidad de 100 kg/h
- Molino vibratorio de anillos marca Herzog, con tiempo variable y ciclos programables de molienda, con cámara de molienda para 0.0008 m³ totales
- Analizador elemental por fluorescencia de rayos X marca Thermo Electron
- e. Mufla para calcinación marca Eurotherm (con control de temperatura hasta 1550 °C), con cámara interna de 0.008 m³
- f. Agitador magnético marca Corning (60-900 RPM)
- g. Estufa eléctrica marca Corning (hasta 550 °C), con agitador magnético (60-900 RPM)
- h. Termómetro de precisión de bulbo de mercurio (rango de -10 hasta 150 °C)
- i. Guantes de asbesto
- j. Equipo de protección para manejo de muestras a alta temperatura (careta, protectores de brazos, gabacha de asbesto)
- k. Analizador de fineza por corriente de vacío marca Alpine, con apertura total de 0.035 m² de área de tamizado, rango de vacío de 5 hasta 14 psi
- Tamices mesh 325 (factor 33.05), 200 (factor 20), 170 (factor 20) y 70 (factor 20) del analizador de fineza Alpine, de 0.0314 m² de área total de tamizado

- m. Fundidora automática de pastillas fundidas marca Claisse para 3 muestras, programable para diferentes ciclos de fundición
- n. Bureta con dosificador automático y unidades de intercambio marca Brinkmann, con rango de velocidad de suministro desde 0.001 ml/s hasta 0.5 ml/s
- o. Prensa marca Parr para fabricar pastillas prensadas
- 2.3.2.2. Cristalería
 - a. Vasos de precipitado de diferentes tamaños
 - b. Matraz de 250 ml
 - c. Varillas de agitación
 - d. Vidrios de reloj
 - e. Balón aforado de 0.100 litros
 - f. Probeta de 250 ml
 - g. Probeta de 10 ml
 - h. Micropipeta de 5 ml
 - i. Piceta de 500 ml
 - j. Crisoles de porcelana para calcinación para temperaturas hasta de 1600 °C
 - a. 3 crisoles de platino/oro de 25 ml para la fundidora automática marca Claisse
- 2.3.2.3. Reactivos
 - a. Acetato de amonio grado reactivo
 - b. Etanol absoluto grado industrial
 - c. Etilenglicol grado industrial
 - d. Fenolftaleína en polvo (grado reactivo 99%)

- e. Metaborato de litio + bromuros, mezcla para flux
- f. Acido acético glacial
- g. Trietanolamina grado industrial, líquida y en pastillas
- 2.3.2.4. Utensilios, herramientas y otros
 - a. Pala
 - b. Costales de polietileno
 - c. Martillo de geólogo
 - d. Equipo de seguridad personal (guantes, casco, botas con punta de acero, mascarilla)
 - e. Marcadores
 - f. Cuarteador de marimba de aperturas variables marca Ele
 - g. Bandejas metálicas para recolección de material
 - h. Cinta adhesiva
 - i. Bolsas plásticas de diferentes tamaños
 - j. Espátulas de metal de varios tamaños
 - k. Cuña para desatorar material de la trituradora de quijadas

2.3.3. Preparación de harina cruda

La preparación de harina cruda en el laboratorio requirió inicialmente dos tipos de pruebas preliminares de las materias primas para tener un parámetro de referencia y poder definir algunas consideraciones en el diseño de la investigación:

- Análisis de composición química y módulos químicos de los materiales individuales por XRF
- b. Molienda de materiales y evaluación de la fineza obtenida a través de diferentes tiempos de molienda

2.3.3.1. Análisis de composición química, criterios de selección de materiales y proporciones propuestas para las mezclas

Los perfiles de óxidos y de módulos de composición química de los materiales de cantera se presentan en la siguiente tabla:

Tabla II. Perfil de composición química de los materiales seleccionados de

	Calcio	Silicio	
	Ca1	Si1	Si4
PF	42.15	19.48	14.21
SiO2	1.74	41.59	52.62
Al2O3	0.66	9.43	11.67
Fe2O3	0.24	4.48	5.10
CaO	54.16	21.49	12.93
MgO	0.51	0.68	1.08
SO3	0.06	0.01	0.01
K2O	0.09	1.89	2.25
Na2O	-0.21	1.26	0.26
Total	99.33	100.92	100.87
LSF	943.34	16.44	7.85
MS	1.94	2.99	3.14
MA	2.81	2.10	2.29

los muestreados en cantera

Fuente: Tabla XIII del Apéndice 2, "Datos originales", numeral 2.

Se seleccionaron los materiales a partir de algunos criterios:

- a. Se seleccionaron los materiales silíceos con los valores más altos de CaO dada la representatividad de la zona de contacto de capas.
- b. Se seleccionó el material calcáreo con el valor más bajo de MgO para evitar al máximo su influencia en la quemabilidad de las muestras.
- c. Se seleccionaron los materiales silíceos con los valores más altos de MS y los más bajos de MA, para propiciar la mayor presencia de especies del silicio respecto las especies del aluminio y hierro.

Siendo los materiales seleccionados (tomados del Apéndice 2, Tabla XI) y mostrados en la Tabla II:

- a. Ca1, fuente de calcio número 1 de las analizadas.
- b. Si1, fuente de sílice número 1.
- c. Si4, fuente de sílice número 4.

Se propusieron dos grupos (G1 y G2) de doce mezclas cada uno para la preparación de cincuenta gramos de cada mezcla con diferente proporción de Ca1 y Si1 o Si4:

Tabla III. Cantidades de material propuestas para la preparación de 50)
gramos de las múltiples harinas crudas usando Ca1, Si1 y Si4	

GRUPO 1		GRUPO 2			
	Fuentes			Fuentes	
	Ca1	Si1		Ca1	Si4
MEZCLA	(g)	(g)	MEZCLA	(g)	(g)
M01	38.50	11.50	M01	35.50	14.50
M02	38.35	11.65	M02	35.35	14.65
M03	38.20	11.80	M03	35.20	14.80
M04	38.05	11.95	M04	35.05	14.95
M05	37.90	12.10	M05	34.90	15.10
M06	37.75	12.25	M06	34.75	15.25
M07	37.60	12.40	M07	34.60	15.40
M08	37.45	12.55	M08	34.45	15.55
M09	37.30	12.70	M09	34.30	15.70
M10	37.15	12.85	M10	34.15	15.85
M11	37.00	13.00	M11	34.00	16.00
M12	36.85	13.15	M12	33.85	16.15

Fuente: Tabla XIV del Apéndice 3 "Datos calculados", numeral 2.

2.3.3.2. Molienda

2.3.3.2.1. Procedimiento para la molienda de materiales

Con una espátula, se tomó la cantidad de gramos de cada material como se indica en la Tabla III y se colocaron en la cámara de molienda. Luego, se procedió a colocar la cámara de molienda dentro del molino de anillos Herzog y se definió el tiempo de molienda. Los materiales fueron tomados de los archivos principales obtenidos del muestreo (Tabla I). En la tabla no. 4 se muestran las condiciones fijas para la molienda de materiales en el molino vibratorio de anillos Herzog.

Tamaño de muestra	50 gramos
Marca y tipo molino	Molino vibratorio de anillos Herzog
Tiempo de molienda	Variable, programable a tiempos discretos
Tamaño de la cámara de molienda	0.0008 m ³

Tabla IV. Condiciones fijas para la molienda de materiales

Fuente: Laboratorio de Control de Calidad, Planta San Miguel, Cementos Progreso.

2.3.3.2.2. Análisis de fineza de mezclas molidas representativas de materiales

El análisis de fineza se realizó con mezclas representativas usando el tamizador por corriente de vacío Alpine. Para esto, se hicieron pruebas de molienda a distintos tiempos con mezclas representativas. De la tabla no. 3, fueron tomadas las muestras G1-M01, G1-M04 y G2-M04. El procedimiento para realizar un análisis de fineza se describe en el Anexo 3.

Muestras analizadas	G1-M01, G1-M04, G2-M04
Tamaño de muestra	5 gramos
Marca y tipo tamizador	Alpine, por corriente de vacío
Tiempo de tamizado por corriente de vacío	240 segundos
Vacío de la recámara	12 psi operativos
Área de tamizado	0.035 m ²
Tamices usados	Mesh #70, #170, #200 y #325
Factores de tamiz	Factor 20 (#70, #170 y #200). Factor
	33.05 (#325)
Tiempos de molienda analizados	15, 20, 40 y 90 segundos

Tabla V – Condiciones fijas para el análisis de fineza

Fuente: Laboratorio de Control de Calidad, Planta San Miguel, Cementos Progreso.

2.3.3.2.3. Selección del tiempo de molienda

Se analizaron las finezas de tres muestras representativas de todo el rango de composiciones. Las muestras seleccionadas fueron G1-M01, G1-M04 y G1-M10. Se obtuvieron los valores porcentuales que se muestran en la Tabla VI. Se observó que los retenidos a 90 segundos son para mesh #325 aproximadamente de 1%.

Criterio de selección: obtención del mínimo de retenido en malla de 325 para descartar la influencia granulométrica, llevándola hasta un valor porcentual mínimo. No se realizaron pruebas con tiempos mayores a 90 segundos debido a que se consiguieron valores porcentuales considerablemente bajos de retenido en la malla de 325. Se definió en 90 segundos el tiempo de molienda para todas las muestras.

MESH	Tiempo	G1-M01	G1-M04	G1-M10
325	15	23.862	23.697	23.763
	20	16.922	17.153	17.186
	40	6.180	7.767	6.643
	90	0.322	0.025	0.157
200	15	6.480	6.620	6.020
	20	4.480	4.300	4.100
	40	0.980	1.020	1.000
	90	0.040	0.140	0.160
170	15	5.640	5.940	5.120
	20	2.540	2.540	2.540
	40	0.480	0.300	0.420
	90	0.040	0.020	0.020
70	15	0.120	0.160	0.200
	20	0.040	0.020	0.020
	40	0.008	0.006	0.006
	90	0.002	0.002	0.002

Tabla VI – Retenidos porcentuales de cada mezcla representativa a 15, 20,

40 y 90 segundos en los tamices mesh 325, 200, 170 y 70

Fuente: Tabla XVIII del Apéndice 3 "Datos calculados", numeral 3.

Figura 3. Curvas de porcentaje de retenido en la malla mesh 325 respecto

a los minutos de molienda usando los tres materiales de referencia



Fuente: Tabla XVIII del Apéndice 3 "Datos calculados", numeral 3.

2.3.3.3. Prueba de pérdida al fuego

Para la realización de las pastillas fundidas necesarias para el análisis de XRF, se requirió de la realización de la prueba de pérdida al fuego. Las condiciones se muestran a continuación, y el procedimiento se presenta en el Anexo 5.

Tamaño de muestra	1 g	
Temperatura de mufla	950 ± 50 °C	
Tiempo de prueba	30 min	
Tiempo de secado	20 minutos (110 °C)	

Tabla VII – Condiciones fijas para la prueba de pérdida al fuego

Fuente: Laboratorio de Control de Calidad, Planta San Miguel, Cementos Progreso.

2.3.3.4. Análisis de óxidos por fluorescencia de rayos X

Teniendo la pérdida al fuego de los materiales, se procedió a hacer las pastillas fundidas con la fundidora automática. El procedimiento se describe en Anexo 4, "Procedimiento para determinación de óxidos por XRF".

Material	Tiempo de molienda (s)	T para secado de muestras (ºC)	T de secado de muestra (min)
Caliza seca	60	80	15
Esquisto	60	80	30
Mezcla caliza esquisto	60	80	25

Tabla VIII – Condiciones fijas para la preparación de muestras para XRF

Fuente: Laboratorio de Control de Calidad, Planta San Miguel, Cementos Progreso.

2.3.4. Calcinación de muestras de harina cruda

Usando 2 gramos de harina cruda, se prepararon pastillas de 5 milímetros de diámetro, usando alcohol y mezclando, formando una pasta sobre un pedazo de papel o un vidrio de reloj. Después se ingresó el material al tambor de la prensa Parr, con el cuidado de ingresar todo el material dentro del tambor y sin que se formaran burbujas o espacios. Luego se colocó el tambor sobre la prensa y se bajó la palanca para meter el pin dentro del tambor. Se debió ejercer suficiente presión sobre la palanca para que el pin lograra compactar la muestra adentro del tambor, ejerciendo presión intermitente. Finalmente, la muestra se saca del tambor, cuidando que mantenga su geometría, tamaño y consistencia. La muestra se secó a 100 °C y se calcinó a 1350 °C durante el tiempo óptimo determinado. La calcinación se realizó en la mufla siguiendo el siguiente procedimiento:

- a. Se tuvieron listos materiales para la formación de las pastillas.
- b. Se calentó la mufla gradualmente e hizo llegar hasta los 1400 °C. Se esperó hasta cuando esta temperatura fue constante. El perfil de temperatura de la mufla se describe en el Apéndice 7.
- c. Se preparó una segunda mufla, calentada hasta 100 °C constantes.
- d. Se preparó la primera pastilla y luego se ingresó a la mufla calentada a 100 °C. Se dejó secar por 15 minutos y retirar.
- e. Inmediatamente al retirar las muestras secas, se ingresaron a la mufla a 1400 °C. Debido al enfriamiento de la cámara de la mufla, se debió esperar después de ingresadas las muestras, hasta que la temperatura llegara a ser constante nuevamente.
- f. Después de que la muestra permaneció el tiempo definido, se retiró la muestra, evitando abrir por tiempo prolongado la compuerta de la mufla y teniendo cuidado al sacar la muestra, ya que se encontraba incandescente.

- g. Se colocó la muestra incandescente sobre ladrillos para evitar contacto directo con otras superficies sensibles a altas temperaturas.
- h. Luego se guardó la muestra calcinada y se ingresó al molino de discos durante 30 segundos para obtener una muestra suficientemente fina para el análisis de cal libre.
- Se sacó la muestra molida con una brocha y se esparció sobre una hoja de papel. Luego se obtuvo 1 gramo de la muestra y quedó lista para realizarle el análisis de cal libre vía húmeda.
- j. Las muestras calcinadas permanecieron guardadas en un desecador después de haber sido molidas. Las muestras no molidas se dejaron ingresadas dentro de la mufla a 100 C durante el tiempo en que no se fueran a moler.
- k. En todo momento se utilizó el respectivo equipo de protección: careta, chaleco y overol de asbesto, mangas protectoras, botas con punta de acero y lentes protectores.

2.3.4.1. Determinación del tiempo óptimo de calcinación de harina cruda

Se tomaron muestras de las "mezclas del extremo superior de LSF" (MESLSF) y muestras de las "mezclas del extremo inferior de LSF" (MEILSF), respectivamente G1-M01, G2-M01, G1-M12 y G2-M12 de la tabla III. Se tomaron 2 muestras del material deseado (G1-M1, por ejemplo) y se calcinaron como lo describe el numeral 2.3.4. "Calcinación de muestras de harina cruda". Se calcinaron las muestras a 15 minutos de tiempo de residencia dentro de la mufla. Se realizaron las siguientes repeticiones del procedimiento:

- a. 25 minutos
- b. 35 minutos
- c. 45 minutos

Finalmente, se repitió el procedimiento con G1-M01, G2-M01, G1-M12 y G2-M12 durante los tiempos indicados en los anteriores incisos.

- 2.3.4.2. Determinación de cal libre en muestras de clínker, método ASTM C114
- 2.3.4.2.1. Preparación de soluciones

La preparación de las soluciones se describe en el Anexo 1, "Determinación de cal libre, método ASTM C114".

2.3.4.2.2. Análisis de cal libre

Para moler la muestra calcinada, se siguieron los pasos indicados en el procedimiento del numeral 2.3.4, "Calcinación de muestras de harina cruda", a partir del inciso "h" y continuar el procedimiento descrito en el Anexo 1.

2.3.5. Determinación de curvas de CaO en función de LSF

Obteniendo el perfil de óxidos dado el análisis por XRF (como se muestra en el numeral 2.3.3.4.) y los valores de cal libre obtenidos vía húmeda, se obtuvo una matriz de datos con los cuales se obtuvieron puntos para el trazo de las curvas.

2.3.6. Determinación del modelo matemático multi-variable en función de LSF y MS

Dada la tabulación de datos de –CaOL- en las distintas pruebas realizadas, se realiza un análisis de regresión lineal multi-variable del grupo de datos, con algún programa de computación:
Tabla IX. Variables necesarias para la formulación de un modelomatemático lineal de varias variables

CaOL = f(LSF, MS)	LSF	MS
CaOL ₁	LSF ₁	MS ₁
CaOL ₂	LSF ₂	MS ₂
CaOL ₃	LSF ₃	MS ₃

Fuente: Referencia de Internet no. 2.

Finalmente obteniendo un modelo matemático lineal del tipo:

$CaOL = f(LSF, MS) = a^{*}LSF + b^{*}MS + c \qquad (Ec. 8)$

3. **RESULTADOS**

3.1. Tiempo óptimo de quemado

Se determinó el tiempo óptimo de quemado a través del análisis gráfico de los datos obtenidos.

Tiempo óptimo = 45 minutos

Figura 4. Cal libre porcentual obtenida para las mezclas del extremo

superior de LSF en las pruebas de determinación del tiempo óptimo de



quemado

 Fuente: Tabla XVII del Apéndice 3, "Datos calculados", numeral 5. Los valores de LSF para G1-M1 y G2-M1 son de 109.8 y 108.96 respectivamente. Los valores de MS son de 3.07 y 3.02 para los valores de LSF mencionados. Se muestran 2 corridas para cada tiempo. Figura 5. Cal libre porcentual obtenida para las mezclas del extremo inferior de LSF en las pruebas de determinación del tiempo óptimo de



quemado

Fuente: Tabla XVII del Apéndice 3, "Datos calculados", numeral 5. Los valores de LSF para G1-M12 y G2-M12 son de 88.29 y 95.14 respectivamente. Los valores de MS son de 3.39 y 3.30 para los valores de LSF mencionados. Se muestran 2 corridas para cada tiempo. 3.2. Cal libre –CaOL- en clínker obtenido a través del quemado de harinas crudas preparadas a nivel de laboratorio con diferentes módulos de saturación de cal –LSF- y módulos de sílice –MS-.

Figura 6. Cal libre porcentual obtenida en pruebas de quemado de harinas crudas preparadas con módulos de composición LSF y MS diferentes usando el grupo 1 (G1) de materiales de ZCCG



Fuente: Tabla XIV del Apéndice 3, "Datos calculados". Rango de LSF: 96.50 – 110.00. Modelo obtenido: CaOL1350°C(LSF, MS) = 0.423*LSF-0.409*MS-38.087, r² = 0.990.

Figura 7. Superficie obtenida a partir de la cal libre –CaOL- obtenida para cada diferente harina cruda preparada con módulos de composición LSF y

MS diferentes usando el grupo 1 (G1) de materiales de ZCCG



Fuente: Tabla XIV del Apéndice 3, "Datos calculados". Rango de LSF: 96.50 – 110.00. Modelo obtenido: CaOL1350°C(LSF, MS) = 0.423*LSF-0.409*MS-38.087, r² = 0.990.







Figura 9. Superficie obtenida a partir de la cal libre –CaOL- obtenida para cada diferente harina cruda preparada con módulos de composición LSF y MS diferentes usando el grupo 2 (G2) de materiales de ZCCG



Fuente: Tabla no. 14 del Apéndice 3, "Datos calculados". Rango de LSF: 94.50 - 113.50. Modelo obtenido: CaOL1350°C(LSF, MS) = 0.560*LSF+7.228*MS-75.30, $r^2 = 0.965$.

3.3. Modelo matemático obtenido de la quemabilidad en términos de la cal libre –CaOL- en función del módulo de saturación de cal –LSF- y del módulo de sílice –MS-.

Los modelos determinados de la quemabilidad en términos de la cal libre –CaOen función de los parámetros LSF y MS son:

Grupo 1 de materiales:

CaOL1350°C(LSF, MS) = 0.423*LSF-0.409*MS-38.087, r² = 0.990 (Ec. 9)

Grupo 2 de materiales:

CaOL1350°C(LSF, MS) = 0.560*LSF+7.228*MS-75.30, r² = 0.965 (Ec.10)

3.4. Análisis de varianza simple aplicada a cada uno de los conjuntos de datos y evaluación de los coeficientes obtenidos en los modelos matemáticos para cada material

Grupo 1 de materiales:

Tabla X – Prueba de hipótesis para los coeficientes del modelo obtenido para el Grupo 1 de materiales

Coeficiente	Valor	Error estándar	Ho'	Ha'
а	0.423	0.009	Se rechaza	Se acepta
b	-0.404	0.366	Se acepta	Se rechaza

Fuente: Apéndice 2, "Análisis de error", con la quemabilidad definida en términos de cal libre:

CaOL = a * LSF + b * MS + C.

Grupo 2 de materiales:

Tabla XI – Prueba de hipótesis para los coeficientes del modelo obtenido para el Grupo 2 de materiales

Coeficiente	Valor	Error estándar	Ho'	Ha'
а	0.561	0.022	Se rechaza	Se acepta
b	7.250	1.397	Se rechaza	Se acepta

Fuente: Apéndice 2, "Análisis de error", con la quemabilidad definida en términos de cal libre:

CaOL = a * LSF + b * MS + C.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Tiempo óptimo de quemado

Para la obtención del tiempo óptimo de quemado se analizaron los dos casos para los cuales se diseñó el experimento, mezclas del extremo superior (MESLSF) de LSF y las del extremo inferior de LSF (MEILSF).

Mezclas del extremo superior de LSF

En la figura 4 de la sección de Resultados se pueden apreciar los puntos trazados con los valores de cales libres obtenidas para las mezclas preparadas en el extremo superior de LSF en cada una de las corridas. Las dos curvas mostraron una disminución de la cal libre obtenida respecto al aumento del tiempo de calcinación. La curva del grupo 1 de mezclas, G1, comienza en valores de 8.50 y termina en 5.25 unidades de cal libre, para pruebas a 15 y 45 minutos respectivamente, con un rango total de 3.75 unidades considerando el valor más alto y el más bajo de los obtenidos. La curva del grupo 2 de mezclas, G2, describe una disminución desde valores de 7.50 de cal libre a los 15 minutos de calcinación hasta un valor de 4.50 unidades a los 45 minutos, con rango total de 3.00 unidades disminuidas.

Se observa que en conjunto, en los 15 a 35 minutos existen etapas de considerable disminución de la cal libre en los dos materiales analizados para las mezclas del extremo superior de LSF. Como no existe forma exacta de saber el contenido máximo de cal libre después de la descarbonatación, la comparación de decrementos se hace respecto al valor encontrado a los 15 minutos y no respecto al valor que se esperaría como máximo disponible para

45

reaccionar. El decremento porcentual a los 45 minutos para G1-M1 es de 44% y para G2-M1 es de 40% con referencia al valor encontrado a los 15 minutos.

Mezclas del extremo inferior de LSF

En la figura 5 de los Resultados se observan las curvas obtenidas para las pruebas usando las mezclas del extremo inferior de LSF. La disminución total ocurre desde valores de arriba de 0.65% a los 15 minutos, hasta valores menores al 0.10%. En este caso se observa que los puntos obtenidos para las muestras del Grupo 1, aunque teóricamente poseen un LSF mayor a las muestras del Grupo 2 (88.29 y 95.14 respectivamente), presentaron valores mayores de cal libre en las pruebas a todos los tiempos. Existe una disminución más considerable en las pruebas del grupo 2, teniendo la etapa de los 35 a los 45 minutos de quemado como la etapa de mayor disminución, con 0.30 unidades porcentuales de cal libre disminuidas. El decremento en la cal libre de G1-M12 se da desde 0.650 unidades hasta 0.350 aproximadamente, una disminución aproximada de 45% del valor a los 15 minutos. El decremento de G2-M12 es de 90% del valor encontrado a los 15 minutos.

Tiempo óptimo

La selección del tiempo óptimo de quemado –TOQ- se hizo fundamentalmente a través de tres criterios:

- a. El TOQ propició que efectivamente se consiguiera una disminución de cal libre en las muestras calcinadas, por variación del tiempo de calcinación.
- b. El TOQ debió propiciar que la cal libre llegara a sus valores mínimos en la medida de mostrar representativamente el perfil de quemado de los materiales.

c. El TOQ permitió la verificación de algún comportamiento específico en alguna etapa del desarrollo de las calcinaciones y exponer las demás muestras a un tratamiento equivalente.

Como la variable de medición (cal libre) es una variable dependiente a las condiciones de quemado (temperatura final, tiempo de exposición, fuente calorífica, etc.) entonces se debió buscar un rango apropiado en el que los valores de las cales libres fueran observables y comparables, fijando estas condiciones de quemado a conveniencia del experimento. Según Ref. no. 3, dentro del proceso de clinkerización hay múltiples pasos intermedios que pueden alterar el curso composicional de una mezcla y no son fácilmente trazables, por lo que se prioriza la búsqueda de condiciones de quemado en los que el grado de clinkerización sea considerable, equivalente y mesurable. Como se hizo referencia anteriormente, las reducciones porcentuales de cal libre para las pruebas a 45 minutos fueron de 44, 40, 45 y 90% respectivamente para G1-M1, G2-M1, G1-M12 y G2-M12. La mayoría de experimentos registrados (Ref. no. 7) mencionan que la quemabilidad puede ser analizada desde el punto de vista de reducción de la cal libre hasta llegar a valores debajo del 2% (Ref. no. 8), aunque para la experimentación presente, se considera que fue por debajo del 5%. El valor de 2% se busca comúnmente porque es el valor máximo permisible en la industria del cemento, en el cual ese es el valor prácticamente más alto que se debe obtener dentro del producto terminado para obtener las propiedades hidráulicas generalmente deseadas (Ref. no. 12).

Para las mezclas de la figura 5, que son las del extremo inferior de LSF, era evidente esperar valores muy bajos en cal libre, debido a la baja proporción de material calizo respecto al material silíceo. Lo importante es destacar que la curva de la figura 5 alcanza valores bajos desde los valores obtenidos a los 15 minutos, comparado con los porcentajes obtenidos para las pruebas usando las composiciones del extremo superior de LSF, con valores iniciales de más de

5% de cal libre. El entorno con alta disponibilidad de especies de sílice para reaccionar y una cantidad de CaO menor a la cantidad que logra la equivalencia estequiométrica, permitieron que desde las primeras pruebas se obtuvieran valores bajos de cal libre. La disminución de cal libre evidencia una conversión de las especies originales a especies que han logrado consumir el óxido de calcio, es decir, alguno de los minerales que se generan durante la clinkerización. Pero, teóricamente el óxido de calcio debe permanecer en exceso durante el desarrollo de las reacciones que conllevan a la formación efectiva de clínker, lo cual no es el caso en las pruebas que se realizaron usando las composiciones del límite inferior de LSF. Debido a la baja saturación de material calizo en las MEILSF, es probable que poca o ninguna alita se haya formado y que la fase mineral principal haya estado constituida por belita.

Considerando la temperatura de quemado, que fue verificada en valores mayores cercanos a los 1350 °C, se podría esperar que una parte de alita se pudiera formar en algunas de las MESLSF, pero ninguna alita en las MEILSF. Más que una optimización de tiempo de quemado, se buscó un estándar de quemado en donde fueran mesurables las cales libres sin obtener complicaciones experimentales.

4.2. Cal libre en función de LSF y MS

El diseño de la experimentación se realizó de tal forma que se minimiza la influencia de las condiciones de quemado y se excluye la influencia granulométrica en los modelos matemáticos obtenidos. Se consideran las variables LSF y MS como las que determinan la cal libre resultante de las muestras calcinadas y clinkerizadas es decir, desde un enfoque de influencia química. Las gráficas obtenidas de cal libre –CaOL- en función del LSF presentan una proporcionalidad evidente: a mayores LSF's, mayores valores de

48

CaOL obtenidos. Algunas referencias mencionan que la proporcionalidad directa entre las variables CaOL y LSF es notable en algunos rangos de LSF, sin influencia de los otros módulos adimensionales importantes, MS y MA. Así mismo y como se mencionó anteriormente en ésta sección, la granulometría de la mezcla se definió de tal forma en que no tuviera una influencia directa en el quemado de las mezclas, reduciendo el tamaño de partícula hasta valores en los que el retenido total en malla de 45 micrones fuera mínimo, el cual se consiguió moliendo las mezclas durante 90 segundos en el molino de anillos, como se muestra en la tabla no. 18 (apéndice 3, "Datos calculados").

Considerando la curva que se muestra en la figura 6, se observa que los valores de cal libre usando la fuente de sílice 1, Si1, se disponen en una curva de proporcionalidad directa, a mayor LSF, mayor cal libre obtenida. En el rango de LSF desde 96 hasta 100 aproximadamente, se tienen concentrados la mayoría de los datos, siempre dispersos sobre una franja de proporcionalidad. Evidentemente existió una disminución de cal libre en las muestras a los 45 minutos de quemado, si bien no se puede conocer con exactitud el contenido y proporciones de C2S, C3S y del resto del conjunto de especies que pueden aparecer debido a la clinkerización. En la figura no. 8 igualmente se observan las cales libres obtenidas para el quemado de muestras usando el grupo 2 -G2-(con la fuente de sílice Si2). Existe una considerable proporcionalidad entre las variables principales. Se aprecia que la proporcionalidad cambia en los extremos inferior y superior de LSF, debajo de 96 y por arriba de 112 unidades de éste módulo. A diferencia de la curva mostrada en la figura no.5, los datos están dispersos a lo largo de todo el rango de LSF considerablemente, lo cual es una ventaja experimental comparado con los valores de LSF del rango del grupo 1 –G1-. Comparando ambas curvas, se observa que ambas logran un porcentaje menor al 2% de cal libre debajo de un LSF de 98, lo cual podría ser el punto de referencia y de equivalencia entre los dos grupos de muestras analizadas. Evaluando las composiciones y módulos composicionales de las mezclas del grupo 1, -G1- (mostradas en la tabla no.14) y comparando con el comportamiento obtenido en términos de cal libre según la figura no. 6, se observa que el rango de MS obtenido para todas las muestras está entre 3.07 a 3.39 unidades de MS, es decir, un rango total de 0.32 unidades, correspondientes a únicamente un 10% del promedio global de MS de los datos. Para los datos del grupo 2, usando fuente de sílice 2, se tiene un rango de 0.38 unidades de MS para las muestras preparadas, representando un 12% del promedio global.

Se puede sugerir que para valores bajos de MS, por debajo de 2.00 unidades, la mezcla se vuelve únicamente dependiente del LSF para el quemado, lo que indica un contenido limitante de especies de silicio para reaccionar. Haciendo una referencia puntual a los valores de la figura no.8, se tiene que, los valores de LSF de 95.14, 101.17 y 101.26 salen de la linealidad propuesta por el modelo presentado. Sus respectivos módulos MS son 3.30, 2.99 y 2.98, es decir, desplazándose hacia los extremos del rango de MS. El punto 1 con coordenadas (LSF, MS) de (95.14, 3.30) es un claro ejemplo que el módulo MS puede influenciar mayormente en los extremos de composición cercanos al LSF en el que se alcanza el 2% de cal libre. Igualmente y considerando los puntos con valores (101.17, 2.99) y (101.26, 2.98), se obtiene el efecto inverso, es decir, cales libres menores por el bajo valor de MS que presentan.

Lo importante a mencionar es que, cuando la mezcla ZCCG es llevada a un tamaño de partícula determinado, la contribución química de los materiales propicia una mejoría en la quemabilidad. Esto es explicable desde un punto de vista mineralógico y granulométrico. Las rocas con considerable metamorfismo han sufrido transformación mineral suficiente como para lograr un alto grado de cristalinidad (calcita, cuarzo, etc.). Este alto grado se presenta en forma de una

50

alta proporción de los minerales mencionados, tanto en las rocas fuente de calcio (calcita cristalina), como en las rocas fuente de sílica (cuarzo).

A pesar del contenido de material cristalino, el cual molecularmente es mucho más estable y cuyos enlaces requieren más energía para romperse, en las zonas de contacto de capas geológicas como las mencionadas en este estudio (roca sedimentaria rica en calcio y roca metamórfica rica en sílice), existe contacto directo y natural entre los minerales ricos en calcio y sílice, confiriendo propiedades y estructuras minerales únicas, entre las cuales pueden haber algunas que propicien la quemabilidad al ser expuestas a los procesos térmicos involucrados en la fabricación de clínker y cemento. La caracterización de los minerales que contienen tanto calcio como silicio es compleja. No existe un único tipo de minerales que se formen a partir de los dos elementos, pero se pueden mencionar carbonatos, silicatos, aluminatos y otras formas variadas que no necesariamente deben o pueden ser descritas en el presente estudio.

4.3. Análisis estadístico de los modelos matemáticos obtenidos

Los numerales 3.3 y 3.4 de la sección de "Resultados" muestran los modelos matemáticos obtenidos para los quemados usando los grupos de materiales trabajados, así como los resultados de las pruebas de hipótesis para verificar la validez de tales modelos.

4.3.1. Modelo matemático obtenido para el grupo 1 –G1- de materiales.

La ecuación no. 9 hace referencia al modelo obtenido para el grupo 1 de materiales. El r^2 obtenido para tal modelo evidencia que existe una apreciable relación entre la variable explicada y las variables explicativas aunque por simple inspección, no se puede determinar cuál de las variables tiene una mayor y mejor contribución al modelo. Según la Tabla X del inciso 3.4 de la sección de Resultados y las conclusiones a las pruebas de hipótesis que se

muestran, el LSF es la única variable que es estadísticamente significativa para explicar la variable CaOL.

En efecto, el valor del estadístico empírico 't' calculado para la variable LSF, también mostrado en la tabla no. 10 de la sección de "Resultados", se encuentra por arriba del valor teórico en donde se estima una significancia y contribución considerable al modelo. Como se mencionó anteriormente, el valor de r² es muy cercano a la unidad, con lo que se puede tener una segunda comprobación del modelo, además de la prueba estadística 't'. El MS del modelo experimental no muestra una contribución significativa según las conclusiones de las pruebas estadísticas realizadas. De forma demostrativa, se muestra la superficie de la figura no.7 de la sección de "Resultados", donde el modelo propone que la influencia que confiere el valor del MS es negativa a los valores de cal libre, pero como se ha mencionado, no se puede comprobar estadísticamente. Aunque el modelo global muestre que es de esta forma, la prueba estadística lo refuta. Puede plantearse entonces, que al contrario de lo que propone el modelo, la influencia del MS en el quemado es nula, y no negativa, dada la baja significancia de la variable dentro del modelo obtenido. La explicación física de la independencia del quemado respecto a la variable MS puede estar relacionada con el contenido mineral de las materias primas, contenido el cual en esta experimentación no puede ser comprobado, dado que solo se conoce el contenido químico, pero es el contenido mineralógico sobre el cual se fundamentó parte de las hipótesis.

Considerando la composición química de la fuente de sílice 1 (Si1) mostrada en la Tabla XIII de la sección de "Datos originales", del Apéndice 2, se puede verificar que el contenido de calcio es considerablemente alto respecto al de las otras fuentes de sílice que fueron evaluadas al inicio de la experimentación y considerando que por el tipo de área geológica de donde se está obteniendo el material se pueden obtener especies minerales principalmente silíceas pero ricas en calcio, se puede deducir prematuramente

52

una relación entre un alto contenido de calcio en los minerales de las materias primas silíceas y la baja influencia del módulo MS en la quemabilidad del harina cruda bajo las condiciones de la experimentación. En caso de que en efecto, el MS constituyera una variable de 'disminución' de la cal libre resultante, se tendrían efectos positivos para el proceso, puesto que principalmente se buscan valores bajos de cal libre en las harinas para verificar la eficiente formación de las especies deseadas dentro del clínker y sería de vital importancia hacer una investigación adicional para comprobar este efecto, usando fuentes de sílice con características similares.

4.3.2. Modelo matemático obtenido para el grupo 2 –G2- de materiales

El modelo matemático obtenido para el grupo 2 de materiales presenta características diferentes a las del modelo del grupo 1.

Según las pruebas de hipótesis mostradas en la Tabla XI de la sección de "Resultados", se aceptan las hipótesis alternativas para los valores de LSF y MS. Aunque en menor proporción, la contribución del MS para la cal libre resultante es de tipo positivo, a mayores valores de MS, mayores cales libres obtenidas. Según los modelos tradicionales de quemabilidad, la contribución del MS a la cal libre es de este tipo, debido a que a mayores valores del módulo, la cantidad de silicio respecto a la de sus fundentes es alta. Esto prácticamente se traduce en que, a pesar de que los componentes estén presentes en la distribución correcta y que la saturación química también es adecuada, no se logra una reacción en fase sólida eficaz, debido al considerable déficit de especies fundentes, aluminio y hierro. La cal libre aparece entonces por déficit energético, más que por falta de homogeneidad o desbalance químico de los reactivos, al no llegar a la temperatura correcta en la que ocurre una considerable cantidad de fase líquida.

El comportamiento de la cal libre respecto a las variables LSF y MS se muestra bidimensionalmente en la figura 8 y tridimensionalmente en la figura 9

53

para el material estudiado. En este caso, la pendiente formada en el plano CaOL/MS es fácilmente observable, a diferencia de la influencia observada en las figuras obtenidas para el grupo 1 de materiales. Aunque el valor del estadístico r² sea menor que en el del modelo obtenido para G1 (0.990 para G1 versus 0.965 para G2), los resultados de las pruebas de hipótesis permiten apreciar que en efecto, las dos variables explicativas ejercen considerable influencia en la variable CaOL y no solamente el LSF. Como se indica en la Tabla II de la metodología experimental, la influencia de los factores y aspectos no considerados en la experimentación es más que obvia, lo cual introduce pequeñas interferencias y fuentes de error para el modelo presente, fuentes que no se pueden cuantificar y que no son objetivo de la presente investigación, pero que pueden verse reflejadas en el modelo resultante y ser la causa de la inexactitud del modelo.

CONCLUSIONES

- Se obtuvo un tiempo de 45 minutos de quemado como el más adecuado para alcanzar las condiciones necesarias para realizar el análisis comparativo del quemado de los materiales estudiados.
- Se determinó proporcionalidad entre las variables cal libre –CaOL- y el factor de saturación de cal –LSF- dentro del rango de LSF propuesto de 98.00 ± 10.00 unidades para los dos materiales analizados.
- Se obtuvieron modelos matemáticos de dos variables para representar el comportamiento de la cal libre porcentual CaOL en función del factor de saturación de cal –LSF- y el módulo de sílice –MS-, con coeficientes de correlación r² de 0.990 y 0.965 para el grupo 1 y 2 de materiales, respectivamente.
- Se determinó independencia química de la variable CaOL en función de la variable MS en el grupo 1 de materiales analizados, grupo con una fuente de materiales silíceos con contenido de calcio mayor al 21.5%.
- Se determinó una relación entre la variable CaOL y la variable MS en el grupo 2 de materiales analizados, grupo con una fuente de materiales silíceos con contenido de calcio menor al 13%.

RECOMENDACIONES

- Realizar una investigación de otros grupos representativos de la ZCCG estudiada.
- Realizar una investigación usando un rango de valores de LSF menor a 10 unidades de este módulo.
- 3. Realizar una investigación complementaria a la presente, tamizando y seleccionando granulométricamente los materiales usados para la fabricación en laboratorio de harina cruda, reduciendo al máximo la influencia granulométrica y pudiendo aislar efectivamente la contribución química de los materiales estudiados.
- 4. Realizar la investigación a mayores temperaturas máximas para la evaluación de la quemabilidad obtenida a esas temperaturas.
- Realizar una investigación de tipo geológico y mineralógico de las posibles especies presentes en el área estudiada para ampliar y fortalecer las relaciones formadas entre origen geológico y propiedades fisicoquímicas.

BIBLIOGRAFÍA

- 1. Cano, Fausto. Desarrollo de un método para evaluar en el laboratorio la quemabilidad de la harina cruda en la producción de clínker. Informe de Tesis. Guatemala, Universidad de San Carlos, 2001.
- 2. Cochran, William. Diseños experimentales. 2da. ed. México: Trillas. 1987.
- 3. De la Fuente, L.E. **Cemento. Sus usos, propiedades y aplicaciones.** México, Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, 1995.
- 4. FLSmidth Institute. *Pyroprocess Training*, CP PT 001. EEUU: FLSmidth Institute Publications, 2008.
- 5. Ghosh, S.N. *Cement and concrete Science and Technology.* Volumen 1, parte 1. India, Abi Books Private, 1992.
- Meunier, Alain. *Clays.* Francia, Universidad de Poitiers, Springer-Verlag, 2005.
- 7. Salisbury Dana, Edward. **Tratado de mineralogía.** 4ta. ed. México, Compañía Editorial Continental, 1995.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1. FLSmidth Institute. *Pyroprocess Training, CP PT 001*. (EEUU, 2008). Pág. 40.
- 2. Ghosh, S.N. *Cement and concrete Science and Technology.* Volumen 1, parte 1. (India: Abi Books Private, 1992). Pág. 25.
- 3. Ghosh, S.N. *Cement and concrete Science and Technology.* Volumen 1, parte 1. (India, Abi Books Private, 1992). Pág. 32.
- 4. Ghosh, S.N. *Cement and concrete Science and Technology.* Volumen 1, parte 1. (India, Abi Books Private, 1992). Pág. 37.
- 5. Ghosh, S.N. *Cement and concrete Science and Technology.* Volumen 1, parte 1. (India, Abi Books Private, 1992). Pág. 25
- Cano, Fausto. Desarrollo de un método para evaluar en el laboratorio la quemabilidad de la harina cruda en la producción de clínker. Informe de Tesis. (Universidad de San Carlos, 2001). Pág. 43.
- Cano, Fausto. Desarrollo de un método para evaluar en el laboratorio la quemabilidad de la harina cruda en la producción de clínker. Informe de Tesis. (Universidad de San Carlos, 2001). Pág. 26.
- 8. Ghosh, S.N. *Cement and concrete Science and Technology.* Volumen 1, parte 1. (India, Abi Books Private, 1992). Pág. 25.
- FLSmidth Institute. *Pyroprocess Training, CP PT 001*. EEUU: 2008). Pág. 41.
- 10. FLSmidth Institute. *Pyroprocess Training, CP PT 001*. (EEUU: 2008). Pág. 40.

- 11. Holderbank. *Cement Seminar*. Material Technology. (Sección 10. Suiza: 2005). Pág. 65.
- 12. Ghosh, S.N. *Cement and concrete Science and Technology.* Volumen 1, parte 1. (India, Abi Books Private, 1992). Pág. 27.

REFERENCIAS DE INTERNET

- 1. García Andrade, David Gabriel. **Fabricación de cemento.** Universidad Autónoma Metropolitana, México, DF. México. Consultado el 20 de abril 2008. <u>http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/4c/Cemento.jpg</u>
- 2. Zylberberg, Alejandro. **Probabilidad y estadística.** Argentina, 2004. http://www.probabilidad.org, pág. 74.
- Instituto de Ciencias de la Tierra. Composición mineralógica de las rocas metamórficas. Universidad Central de Venezuela. Consultado el 15 de agosto 2008. http://gea.ciens.ucv.ve/slomonac/tema7/compomineralt7.htm
- Giardini, A.A, Salotti, C.A. Kinetic and relations in the calcite-hydrogen reaction and relations in the dolomite-hydrogen and sideritehydrogen systems. Department of Geology, University of Georgia, Athens, Georgia. 1969. Consultado el 30 de septiembre 2008. www.minsocam.org/ammin/AM54/AM54_1151.pdf
- 5. Bastida, J. Bolós, C. Pardo, P. Análisis microestructural por DRX de CaO obtenido a partir de carbonato cálcico molido. <u>http://boletines.secv.es/upload/20070131113121.43%5B1%5D80-83.pdf.</u> Consultado el 20 de agosto 2008.
- 6. Ergormix. *Cement technology.* Grain & Feed Milling Technology magazine 2009. Consultado el 5 de mayo 2008. <u>http://en.engormix.com/MA-feed-machinery/manufacturing/articles/efficient-grinding_1274.htm</u>
- Latsa, M. Zannis, G. Founti, et al. Evaluation of technical and economical viability of the industrial co-operation of aluminum processing and cement industry environmental dimension of the solution. National Technical University, Syros Island. <u>http://www.gnest.org/cest7/7CEST oral abstracts/65 506-517 Latsa.pdf.</u> Consultado el 5 de mayo de 2008.

- Fundal, Von E. ZKG International. *Physicalische Characterisierung von Carbonatgestein besonders mit Ruecksicht auf das Brennen in Suspension.* 1984. <u>http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=9603279</u> Consultado el 28 de mayo de 2008.
- Feldman, R. Ramachandran, V. Sereda, P. Influence of CaCO3 on the hydration of 3CaO-Al2O3. Journal of the American Ceramic Society. 1965. <u>http://www3.interscience.wiley.com/journal/119729612/abstract</u>. Consultado el 25 de agosto 2008.
- El-alfi, E.A. Radwan, M. Effect of limestone fillers and silica fume pozzolana on the characteristics of sulphate resistant cement pastes. 2004. <u>www.ceramics-silikaty.cz/2004/pdf/2004_01_029.pdf</u> Consultado el 15 de agosto de 2008.
- Manias, C. Retallack, D. ZKG Magazine Article. *Plant Optimization and Control using Continous On-line XRD for mineral phase analysis.* April 2001. <u>www.fctinternational.com/splash/about.../xrd/zkg_article.pdf</u>. Consultado el 5 de mayo de 2008.
- 12. Meunier, Alain. Clays and sands. 2003. <u>http://avaxhome.ws/ebooks/alain_meunier_clays.html</u>. Consultado el 20 de enero 2009.
- 13. WHD Microanalysis Consultants Ltd. *Glosary of terms used in cement, concrete and in the analysis of cementitious materials.* 2006. <u>www.understanding-cement.com</u>. Consultado el 3 de agosto de 2008.
- Gonzáles de la Cotera, Manuel. Producción de clínker a consumo de energía mínima. 1979. <u>http://www.asocem.org.pe/SCMRoot/bva/f_doc/cemento/MGC52_produc</u> <u>cion_minima.pdf</u>. Consultado el 15 de mayo de 2008.

Apéndice 1

Muestra de cálculo

 Cálculo de gramos a usar para la preparación de 50 gramos de mezcla de harina cruda usando Ca1, Si1 y Si4

Para preparar 50 gramos de muestra se procedió a comenzar desde un valor arbitrario de masa de la fuente caliza. El rango comenzó desde 36.85 hasta 38.50 gramos, con incrementos de 0.15 gramos:

Masa
$$Ca_{n+1} = masa Ca_n - 0.15$$
 (Ec. 10)

Ejemplo:

Para la masa de G1-M10,

Masa $Ca_{10} = 37.30 - 0.15$ Masa $Ca_{10} = 37.15$ gramos

Para encontrar la masa de material silíceo se hizo complementando los gramos restantes de los 50 gramos a preparar:

Masa
$$Si_n = 50 - masa Ca_n$$
 (Ec. 11)

Ejemplo:

Para la masa de G2-M05,

Masa Si₅ = 50 – 34.90

Masa Si₅ = 15.10 gramos

 Cálculo de retenidos porcentuales de mezclas representativas molidas a 90 segundos para el análisis de fineza con tamizador de corriente de vacío

Para determinar el retenido porcentual en el análisis de fineza se usa la siguiente ecuación:

Ejemplo:

Usando la corrida no. 1 de las pruebas a 15 minutos para mesh 325 de tamiz, con factor de 33.50:

%Retenido = 0.722 X 33.05

%Retenido = 23.86%

 Cálculo de la cal libre a partir de volúmenes de solución de acetato de amonio:

El método se describe con detalle en el Anexo no.1, pero el cálculo para transformar la variable de volumen a variable de concentración, es la siguiente:

Usando la corrida no. 5 de las pruebas, que corresponde a la mezcla 5 del primer grupo, se obtiene, para un factor acetato de 0.608:

CaOL = 0.608 * 4.932

CaOL = 2.999%

4. Valores de cales libres usadas en la determinación del tiempo óptimo de quemado

Al igual que en el anterior numeral, el cálculo de las cales libres a partir de volúmenes de acetato de amonio se calcula con la ecuación no. 15, usando el respectivo valor del factor acetato de la solución:

CaOL = Fa X ml gastados de solución de acetato (Ec. 15)

Ejemplo:

Usando la primera corrida a 35 minutos de la mezcla 1 del grupo 2, con un volumen de 8.512 mililitros, y un factor acetato de 0.608, se obtiene:

CaOL = 8.512 * 0.608

CaOL = 5.174%

Apéndice 2

Datos originales

 Volúmenes de acetato de amonio gastados en las titulaciones de cal libre usando el método ASTM C114 (Anexo 1) para las pruebas con las mezclas de los grupos G1 y G2.

			VOLUMEN			
GRUPO	MEZCLA	TIPO DE PRUEBA	C1	C2	C3	
G1	M01	1350 C, 35 min	12.198	11.862	11.072	
G1	M02	1350 C, 35 min	4.03	3.162	2.732	
G1	M03	1350 C, 35 min	1.44	0.986	1.116	
G1	M04	1350 C, 35 min	4.978	4.704	4.908	
G1	M05	1350 C, 35 min	4.932	4.56	4.538	
G1	M06	1350 C, 35 min	10.222	10.34	10.300	
G1	M07	1350 C, 35 min	3.812	3.48	4.152	
G1	M08	1350 C, 35 min	2.408	2.246	2.410	
G1	M09	1350 C, 35 min	1.604	1.898	1.606	
G1	M10	1350 C, 35 min	3.108	3.126	2.888	
G1	M11	1350 C, 35 min	3.254	3.33	3.264	
G1	M12	1350 C, 35 min	1.394	0.942	1.068	
G2	M01	1350 C, 35 min	11.93	12.212	12.534	
G2	M02	1350 C, 35 min	4.154	3.852	3.522	
G2	M03	1350 C, 35 min	18.042	18.486	18.414	
G2	M04	1350 C, 35 min	6.978	6.938	6.446	
G2	M05	1350 C, 35 min	1.996	2.288	1.922	
G2	M06	1350 C, 35 min	4.714	4.916	4.730	
G2	M07	1350 C, 35 min	5.186	5.576	5.220	
G2	M08	1350 C, 35 min	2.112	2.196	2.360	
G2	M09	1350 C, 35 min	9.789	9.75	9.820	
G2	M10	1350 C, 35 min	13.502	13.621	13.496	
G2	M11	1350 C, 35 min	3.998	3.975	4.028	
G2	M12	1350 C, 35 min	2.811	2.715	2.758	

Tabla XII. Volúmenes (ml) de acetato de amonio usando el método C114

Fuente: Datos tomados directamente de las mediciones en bureta Brinkmann.

	Calcio		Silicio					
	Ca1	Si1	Si2	Si3	Si4			
PF	42.15	19.48	14.60	11.27	14.21			
SiO2	1.74	41.59	49.73	54.25	52.62			
AI2O3	0.66	9.43	12.45	13.54	11.67			
Fe2O3	0.24	0.24 4.48		5.51	5.10			
CaO	54.16	21.49	13.07	8.63	12.93			
MgO	0.51	0.68	1.31	1.21	1.08			
SO3	0.06		0.01	0.01	0.01			
K2O	0.09	1.89	2.42	2.55	2.25			
Na2O	-0.21	1.26	0.22	0.65	0.26			
Total	99.33	100.92	99.93	98.36	100.87			
LSF	943.34	16.44	8.29	5.03	7.85			
MS	1.94	2.99	2.79	2.85	3.14			
MA	2.81	2.10	2.32	2.46	2.29			

2. Perfil de composición química de los materiales muestreados en cantera

Tabla XIII – Perfil de composición química de materiales muestreados de cantera del área estudiada

Fuente: Datos obtenidos de lecturas del analizador por fluorescencia de rayos X. Los óxidos y la

PF aparecen en porcentajes. Los módulos son adimensionales.

3. Datos originales recolectados del análisis de fineza a las muestras representativas G1-M04, G1-M04, G1-M10.

Tabla XIV. Valores en gramos (g) de di	ferencial másico en la prueba de
fineza a muestras re	presentativas

MESH	Tiempo	G1-M01	G1-M04	G1-M10
	15	0.722	0.717	0.719
	20	0.512	0.519	0.520
	40	0.187	0.235	0.201
325	90	0.040	0.031	0.035
	15	0.324	0.331	0.301
	20	0.224	0.215	0.205
	40	0.049	0.051	0.050
200	90	0.002	0.007	0.008
	15	0.282	0.297	0.256
	20	0.127	0.127	0.127
	40	0.024	0.015	0.021
170	90	0.002	0.001	0.001
	15	0.0060	0.0080	0.0100
	20	0.0020	0.0010	0.0010
	40	0.0004	0.0003	0.0003
70	90	0.0001	0.0001	0.0001

Fuente: Datos obtenidos de lecturas de los diferenciales de peso en el análisis de fineza.

4. Volúmenes de acetato de amonio gastados en las titulaciones de cal libre usando el método ASTM C114 (Anexo 1), para las pruebas de determinación del tiempo óptimo de quemado.

		Tiempos (min)							
		15 25 35 45							
			Volúme	nes (ml)					
G1/M1	C1	13.942 12.230 9.374 8.01							
	C2	13.986	7.804						
G2/M1	C1	12.192	8.802	8.512	7.336				
	C2	11.112	8.874	8.744	7.210				
G1/M12	C1	0.964	0.842	0.718	0.568				
	C2	1.050	0.834	0.684	0.600				
G2/M12	C1	0.882	0.764	0.534	0.150				
	C2	0.688	0.722	0.636	0.090				

Tabla XV. Volúmenes de acetato de amonio pruebas de determinación

del tiempo óptimo de quemado

Fuente: Datos obtenidos directamente de las mediciones en bureta Brinkmann.

5. Perfil de composición química de las muestras preparadas para quemado, grupo 1 (fuente de sílice 1, Si1) y grupo 2 (fuente de sílice 2, Si2)

Tabla XVI. Perfil de composición química de las muestras preparadas del grupo 1, -G1-, usando la fuente Si1 de sílice

	61											
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12
PF	35.63	34.92	34.89	35.29	34.98	35.29	35.18	35.17	35.28	35.55	35.51	34.96
SiO2	13.28	14.30	14.58	14.09	14.49	13.46	14.28	14.38	14.76	14.53	14.47	15.80
AI2O3	2.83	3.06	3.10	2.74	2.97	2.73	3.10	3.00	2.99	2.92	3.00	3.16
Fe2O3	1.50	1.43	1.46	1.42	1.48	1.48	1.48	1.34	1.41	1.38	1.35	1.50
CaO	45.57	44.73	44.55	45.32	45.06	45.39	43.79	43.32	43.92	44.55	44.66	43.21
MgO	0.59	0.61	0.63	0.58	0.61	0.59	0.62	0.62	0.61	0.62	0.62	0.61
SO3	0.02	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.02	0.02
K2O	0.56	0.62	0.59	0.54	0.60	0.55	0.60	0.56	0.57	0.58	0.59	0.61
Na2O	0.24	0.13	0.17	0.40	0.38	0.35	0.14	0.12	0.32	0.84	0.63	0.39
TOTAL	100.21	99.80	99.98	100.39	100.57	99.85	99.19	98.50	99.87	100.98	100.84	100.24
LSF	109.81	100.32	98.04	103.95	100.05	108.37	98.15	97.00	95.92	98.98	99.40	88.29
MS	3.07	3.18	3.20	3.39	3.26	3.20	3.12	3.32	3.35	3.38	3.32	3.39
MA	1.90	2.14	2.12	1.93	2.01	1.85	2.10	2.25	2.11	2.11	2.22	2.11

Fuente: Datos obtenidos de lecturas del analizador por fluorescencia de rayos X. Los óxidos y la PF aparecen en porcentajes. Los módulos son adimensionales.
							G2					
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12
PF	35.46	34.95	36.17	35.39	35.01	33.19	33.04	33.70	35.15	35.25	34.94	34.99
SiO2	13.27	14.41	12.97	13.72	14.57	14.10	14.47	14.88	13.45	13.15	13.85	14.88
Al2O3	2.97	3.12	2.93	3.10	3.21	3.13	3.00	3.29	2.92	3.01	3.10	3.06
Fe2O3	1.43	1.59	1.32	1.48	1.42	1.58	1.42	1.52	1.48	1.50	1.54	1.45
CaO	45.32	44.51	46.08	44.71	44.11	44.71	44.53	44.04	45.01	46.01	44.05	44.03
MgO	0.55	0.52	0.59	0.57	0.58	0.55	0.56	0.59	0.55	0.51	0.56	0.55
SO3	0.02	0.00	0.02	0.02	0.02	0.04	0.06	0.02	0.01	0.04	0.02	0.02
K2O	0.61	0.62	0.60	0.63	0.66	0.66	0.61	0.64	0.60	0.65	0.65	0.63
Na2O	0.67	0.46	0.43	0.26	0.42	0.95	1.07	0.52	0.45	0.74	0.45	0.44
TOTAL	100.28	100.16	101.08	99.87	99.99	98.86	98.72	99.19	99.01	101.02	98.05	100.08
LSF	108.96	98.80	113.44	103.85	96.90	101.17	98.99	94.62	106.85	111.12	101.26	95.14
MS	3.02	3.06	3.05	2.99	3.15	2.99	3.27	3.09	3.06	2.92	2.98	3.30
MA	2.08	1.97	2.23	2.09	2.26	1.98	2.11	2.17	1.97	2.01	2.01	2.11

.Tabla XVII – Perfil de composición química de las muestras preparadas del grupo 2, -G2-, usando la fuente Si2 de sílice

Fuente: Datos obtenidos de lecturas del analizador por fluorescencia de rayos X. Los óxidos y la

PF aparecen en porcentajes. Los módulos son adimensionales.

Apéndice 3

Datos calculados

1. Cal libre calculada a partir de los volúmenes gastados para cada prueba.

Tabla XVIII. Volúmenes (ml) de acetato de amonio por aplicación del método ASTM C114 para determinación de cal libre vía húmeda, con sus respectivas cales libres obtenidas

				VOLUMEN			CaOL	
GRUPO	MEZCLA	TIPO DE PRUEBA	C1	C2	C3	C1	C2	C3
G1	M01	1350 C, 35 min	12.198	11.862	11.072	7.414	7.210	6.730
G1	M02	1350 C, 35 min	4.03	3.162	2.732	2.449	1.922	1.661
G1	M03	1350 C, 35 min	1.44	0.986	1.116	0.875	0.599	0.678
G1	M04	1350 C, 35 min	4.978	4.704	4.908	3.026	2.859	2.983
G1	M05	1350 C, 35 min	4.932	4.56	4.538	2.998	2.772	2.758
G1	M06	1350 C, 35 min	10.222	10.34	10.300	6.213	6.285	6.260
G1	M07	1350 C, 35 min	3.812	3.48	4.152	2.317	2.115	2.524
G1	M08	1350 C, 35 min	2.408	2.246	2.410	1.464	1.365	1.465
G1	M09	1350 C, 35 min	1.604	1.898	1.606	0.975	1.154	0.976
G1	M10	1350 C, 35 min	3.108	3.126	2.888	1.889	1.900	1.755
G1	M11	1350 C, 35 min	3.254	3.33	3.264	1.978	2.024	1.984
G1	M12	1350 C, 35 min	1.394	0.942	1.068	0.847	0.573	0.649
G2	M01	1350 C, 35 min	11.93	12.212	12.534	7.251	7.422	7.618
G2	M02	1350 C, 35 min	4.154	3.852	3.522	2.525	2.341	2.141
G2	M03	1350 C, 35 min	18.042	18.486	18.414	10.966	11.236	11.192
G2	M04	1350 C, 35 min	6.978	6.938	6.446	4.241	4.217	3.918
G2	M05	1350 C, 35 min	1.996	2.288	1.922	1.213	1.391	1.168
G2	M06	1350 C, 35 min	4.714	4.916	4.730	2.865	2.988	2.875
G2	M07	1350 C, 35 min	5.186	5.576	5.220	3.152	3.389	3.173
G2	M08	1350 C, 35 min	2.112	2.196	2.360	1.284	1.335	1.434
G2	M09	1350 C, 35 min	9.789	9.75	9.820	5.950	5.926	5.969
G2	M10	1350 C, 35 min	13.502	13.621	13.496	8.207	8.279	8.203
G2	M11	1350 C, 35 min	3.998	3.975	4.028	2.430	2.416	2.448
G2	M12	1350 C, 35 min	2.811	2.715	2.758	1.709	1.650	1.676

Fuente: Apéndice 1 – Muestra de cálculo. Volúmenes en mililitros, cales libres en porcentajes.

 Cantidades de material propuestas para la preparación de 50 gramos de muestra de las múltiples harinas crudas usando Ca1, Si1 y Si4, agrupadas en el grupo 1 (G1) y grupo 2 (G2)

	GRUPO 1			GRUPO 2	
	Fue	ntes		Fue	ntes
	Ca1	Si1		Ca1	Si4
MEZCLA	(g)	(g)	MEZCLA	(g)	(g)
M01	38.50	11.50	M01	35.50	14.50
M02	38.35	11.65	M02	35.35	14.65
M03	38.20	11.80	M03	35.20	14.80
M04	38.05	11.95	M04	35.05	14.95
M05	37.90	12.10	M05	34.90	15.10
M06	37.75	12.25	M06	34.75	15.25
M07	37.60	12.40	M07	34.60	15.40
M08	37.45	12.55	M08	34.45	15.55
M09	37.30	12.70	M09	34.30	15.70
M10	37.15	12.85	M10	34.15	15.85
M11	37.00	13.00	M11	34.00	16.00
M12	36.85	13.15	M12	33.85	16.15

Tabla XIX – Proporciones másicas de las mezclas de cada grupo	D,
propuestas según la muestra de cálculo	

Fuente: Apéndice 1 – Muestra de cálculo.

3. Finezas obtenidas para las muestras molidas a los diferentes tiempos, analizadas en los diferentes tamices a 15, 20, 40 y 90 segundos

Tabla XX. Finezas de las mezclas representativas. Se muestran tanto los
porcentajes de retenido como los porcentajes que pasan a través de la
respectiva malla

		% Retenido	% Retenido	% Retenido	% Pasa	% Pasa	% Pasa
MESH	Tiempo	G1-M01	G1-M04	G1-M10	G1-M01	G1-M04	G1-M10
	15	23.862	23.697	23.763	76.138	76.303	76.237
	20	16.922	17.153	17.186	83.078	82.847	82.814
	40	6.180	7.767	6.643	93.820	92.233	93.357
325	90	1.322	1.025	1.157	98.678	98.975	98.843
	15	6.480	6.620	6.020	93.520	93.380	93.980
	20	4.480	4.300	4.100	95.520	95.700	95.900
	40	0.980	1.020	1.000	99.020	98.980	99.000
200	90	0.040	0.140	0.160	99.960	99.860	99.840
	15	5.640	5.940	5.120	94.360	94.060	94.880
	20	2.540	2.540	2.540	97.460	97.460	97.460
	40	0.480	0.300	0.420	99.520	99.700	99.580
170	90	0.040	0.020	0.020	99.960	99.980	99.980
	15	0.120	0.160	0.200	99.880	99.840	99.800
	20	0.040	0.020	0.020	99.960	99.980	99.980
	40	0.008	0.006	0.006	99.992	99.994	99.994
70	90	0.002	0.002	0.002	99.998	99.998	99.998

Fuente: Apéndice 1 – "Muestra de cálculo".

4. Cal libre encontrada en los ensayos de determinación de tiempo óptimo de quemado.

Tabla XXI – Cales libres obtenidas para la determinación del tiempo óptimo de quemado usando cada respectivo grupo de materiales

		Tiempos (min)				
		15	25	35	45	
G1/M1	C1	8.474	7.433	5.698	5.075	
	C2	8.501	7.081	5.569	5.360	
G2/M1	C1	7.410	5.350	5.174	4.459	
	C2	6.754	5.394	5.315	4.382	
G1/M12	C1	0.586	0.512	0.436	0.345	
	C2	0.638	0.507	0.416	0.365	
G2/M12	C1	0.536	0.464	0.325	0.091	
	C2	0.418	0.439	0.387	0.030	

Fuente: Apéndice no. 1, "Muestra de cálculo".

Apéndice 4

Análisis estadístico

1. Análisis de varianza de dos factores

Este análisis de varianza se emplea en un experimento de dos factores utilizando observaciones repetidas en un diseño completamente aleatorio, considerando el caso de n réplicas de combinaciones de tratamiento determinadas por a niveles del factor A y b niveles del factor B. Cada combinación define una celda en un arreglo de la siguiente forma.

A	2	В	Total	Media	
	1	2	b		
1	y_{111}	<i>y</i> ₁₂₁	y 161	<i>T</i> ₁	\mathcal{Y}_1
	y112		Y 161		
×.	25				
¥					
	y_{11n}		${\cal Y}_{1bn}$	T	- 11
2	y 211		y 2 b1	12	<i>y</i> ₂
•					
			<u>.</u>		
a	y _{ain}		y_{abn}		\mathcal{Y}_n
Total	T_1	<i>T</i> ₂	T_b	<i>T</i>	2
Media	y_1	<i>y</i> ₂	y_{b}		<i>y</i>

Tabla XXII. Matriz para el análisis de varianza de dos factores

La finalidad de este estudio es comprobar cuál hipótesis es la que mejor se ajusta a la parte experimental del estudio, aceptando las hipótesis nulas o las hipótesis alternativas. El método expresó una medida de la variación total de un conjunto de datos como una suma de términos, que se pueden atribuir a fuentes o causas específicas de variación. Para este análisis se emplean las siguientes ecuaciones.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	f calculada
LSF	$SSA = \frac{\sum_{i=1}^{a} T_{i}^{2}}{bn} - \frac{T^{2}}{abn}$	a – 1	$S_1^2 = \frac{SSA}{a-1}$	$f_1 = \frac{s_1^2}{s^2}$
MS	$SSB = \frac{\sum_{j=1}^{b} T_{j}^{2}}{an} - \frac{T^{2}}{abn}$	<i>b</i> – 1	$S_2^2 = \frac{SSB}{b-1}$	$f_2 = \frac{s_2^2}{s^2}$
Interrelación	$SS(AB) = \frac{\sum_{i=1}^{a} \sum_{j=1}^{b} T_{ij}^{2}}{n} - \frac{\sum_{i=1}^{a} T_{i}^{2}}{bn} - \frac{\sum_{j=1}^{b} T_{j}^{2}}{an} + \frac{T^{2}}{abn}$	(a - 1)(b - 1)	$S_1^2 = \frac{SS(AB)}{(a-1)(b-1)}$	$f_1 = \frac{s_{31}^2}{s^2}$
Error	SSE = SST - SSA - SSB - SS(AB)	ab(n-1)	$S_1^2 = \frac{SSE}{ab(n-1)}$	
Total	$SST = \sum_{i=1}^{a} \sum_{j=1}^{b} \sum_{k=1}^{n} y_{ijk}^{2} - \frac{T^{2}}{abn}$	<i>N</i> – 1		

Tabla XXIII – Ecuaciones que relacionan las variables LSF y MS en el análisis de varianza de dos factores

2. Análisis de las regresiones lineales para formular los modelos matemáticos de dos variables independientes

Para la correlación del Grupo 1, a partir de los datos obtenidos por el software Polymath:

Tabla XXIV. Resultados de la regresión obtenida vía Polymath para losdatos del Grupo 1

Voulinear	M. D. margare		
ioninear i	egression (L-M)		
Model: Ca()L1 = a*LSF+b*MS	3+c	
Variable	Ini guess	Value	95% confidence
a	1	0.4230231	0.0176817
b	1	-0.409285	0.7491256
С	1	-38.08755	3.5973211
Precision			
Precision			
R^2	= 0.9901466		
R^2adj	= 0.9894897		
Rmsd	= 0.032211		
Variance	= 0.0376631		
General			
	ize - 22		
Sample s	126 - 33		
Sample s # Model	vars = 3		
Sample s # Model # Indep	vars = 3 vars = 2		

Tabla XXV. Resultados de la regresión obtenida vía Polymath para los

datos del Grupo 2.

POLYMATH Results 01-14-2010 Nonlinear regression (L-M) Model: CaOL1 = a*LSF+b*MS+c
 Ini guess
 Value
 95% confidence

 1
 0.5602641
 0.0444365

 1
 7.2282297
 2.8227673

 1
 -75.30831
 11.94689
Variable a b С Nonlinear regression settings Max # iterations = 64 Precision R^2 = 0.964979 R^2adj = 0.9626442 Rmsd = 0.1024106 Variance = 0.3807117 General Sample size = 33 # Model vars = 3 # Indep vars = 2 # Iterations = 7

Apéndice 5

Fotografías de la experimentación

Figura 10. Fotografías del material de ZCCG nivel 968 estudiado



Figura 11. Fotografías del material de ZCCG del nivel 968 estudiado





Figura 12. Fotografías del material de ZCCG del nivel 968 estudiado

Figura 13. Fotografías del material de ZCCG del nivel 968 estudiado



Figura 14. Molino de anillos para obtención de muestras pulverizadas de



harina cruda y muestras calcinadas

Figura 15. Tamizadores de corriente de vacío





Figura 16. Mufla para pruebas de calcinación – clinkerización

Figura 17. Prensa para forjar pastillas de harina cruda con etanol



Figura 18. Residuos de pruebas mixtas con etilenglicol y otros reactivos



en la prueba ASTM C114

Figura 19. Etilenglicol grado reactivo para prueba ASTM C114



Figura 20. Adición de etanol a la harina cruda preparada para formar la

pasta para hacer las pastillas prensadas

Figura 21. Mezcla de etanol y harina preparada para las pastillas

prensadas



Figura 22. Prensado de la pasta de harina cruda con etanol para formación



de la pastilla para pruebas de quemado

Figura 23. Crisoles cerámicos usados para las pruebas de quemado





Figura 24. Crisol cerámico con pastilla prensada de harina cruda

Figura 25. Crisol cerámico incandescente sacado de la mufla tras una



prueba de quemado

Figura 26. Muestra calcinada de harina cruda lista para realizarle la prueba



de cal libre ASTM C114

Figura 27. Cristalería y equipos varios usados en la prueba de cal libre



ASTM C114



Figura 28. Bureta automática para prueba de cal libre ASTM C114

Figura 29. Desecadora de muestras usada para remoción de humedad en



harina cruda

Apéndice 6

Perfiles de temperatura de la mufla

1. Perfil de temperatura durante la etapa de calentamiento primario.

Tabla XXVI. Valores de temperatura interna de la mufla usada en la experimentación durante el calentamiento por 6 horas previas

Tiempo (min)	Temperatura (C)
0	20
5	540
10	695
20	825
30	955
60	1075
90	1150
120	1200
180	1265
240	1305
300	1330
360	1348

Fuente: Datos tomados directamente de la mufla usada en la experimentación en una única sesión de toma de datos.



Figura 30. Perfil de temperatura durante el calentamiento

Fuente: Tabla no. 21. Se muestra una línea en la temperatura de 1350 °C como referencia.

Determinación de cal libre, método ASTM C114

Este procedimiento describe los pasos a seguir para la cuantificación de cal libre en muestras de clínker.

Materiales utilizados

Balanza analítica Vidrio de reloj. Beaker de 150 ml Beaker de 400 ml Probeta de 10 ml, con escala de mililitros. Probeta de 50 ml, volumétrica Mufla con temperatura a 950+- 50°C. Pinza para crisol Estufa eléctrica con agitador Barra de agitación cubierta Bureta automática Molino de discos Unidad de molienda Balón aforado con capacidad de 1.00 ± 0.001 litro Termómetro Trietanolamina Carbonato de calcio grado reactivo Acetato de amonio grado reactivo Plancha de calentamiento hasta 400 °C

Descripción del procedimiento

Preparación de soluciones:

Acetato de amonio al 1.6% v/v:

- 1. Se agregan 16.0 g de acetato de amonio grado reactivo, en un beaker de vidrio con capacidad de 400 ml.
- 2. Se agrega un volumen aproximado de 300 ml de etanol grado reactivo y se agita la solución con una varilla de vidrio hasta disolverlo.
- 3. La solución se traslada a un balón aforado con capacidad de 1 litro, usando etanol. Usar la campana de extracción.
- Para estandarizar la solución, pesar 0.100 g de CaCO3 (peso 1) grado reactivo en un crisol de platino, calcinar entre 900 a 1000 °C en mufla, durante 30 minutos. Enfriar en desecador y pesar nuevamente en balanza analítica (peso 2).
- Transferir el óxido de calcio a un frasco de 250 ml con Etilenglicol. Titular con la solución de acetato de amonio. Luego se calcula el factor de acetato.

gCaO = peso 1 - (peso 1 - peso 2) (Ec. 13)

Fa = gCaO X 100 / (ml. solución acetato gastado) (Ec. 14)

Fenolftaleína al 0.15% v/v:

- Pesar 0.15 g de Fenolftaleína grado reactivo en un vaso de precipitado de 150 ml y disolver en 80 ml de Etanol Absoluto.
- 2. Llevar la solución a un volumen final de 100 ml con etanol.

Análisis de cal libre:

El material utilizado en el análisis debe estar pulverizado. En muestras de cemento, el análisis se hace directo. Para el análisis de clínker se debe moler 50 ± 5 g de clínker, en la unidad de molienda de 50 cm³, agregando 3 gotas de trietanolamina. El tiempo de molienda para clínker es de 2 minutos.

- 1. Pesar 1.000 ± 0.01 g de muestra en un vidrio de reloj.
- 2. Colocar la muestra dentro de un vaso de precipitado de 150 ml.
- 3. Adicionar 50 ml de etilenglicol (calentado a 80 ± 3 °C previamente).
- 4. Medir con una probeta de 10ml, 3 ml de fenolftaleína al 0.15% y adicionarlos al beaker de 150 ml.
- 5. Colocar el magneto dentro de la solución contenida en el beaker.
- Calentar y agitar la solución durante un tiempo total de 5 minutos (no mayor de 6 minutos), a una temperatura de 80 ± 3°C, utilizando una estufa con agitador magnético.
- Al finalizar el tiempo de extracción, valorar con la solución de acetato de amonio empleando la bureta automática, hasta observar un cambio de color en la solución (rosado a gris). Anotar el volumen total consumido.
- 8. Calcular el porcentaje de cal libre (LCaO) usando la siguiente relación:

CaOL = Fa X ml gastados de solución de acetato (Ec. 15)

Muestreo de materiales en canteras

Se describen los pasos a seguir para realizar un muestreo de materiales a partir de volcanes de material durante la extracción de materiales en canteras.

Descripción del procedimiento

- Cuando el material es desgarrado por tractor de cuchilla durante la extracción, se recolecta muestra de cuatro puntos diferentes, distribuidos simétricamente dentro del volumen total desgarrado y transportado por la cuchilla, en cantidad de media pala por punto.
- 2. Se toma una muestra arriba como abajo del volcán.
- 3. La muestra obtenida se guarda cuidadosamente dentro de bolsas o costales debidamente identificados.
- 4. La cantidad de muestra representativa para cada tamaño máximo de partícula en determinados materiales está dado por la siguiente tabla:

Tabla XXVII. Tamaño de muestra a obtener basado en el tamaño de

Tamaño en	Kilogramos de
pulgadas	muestra
3/8	1
1/2	2
3⁄4	5
1	10
1 1/2	25
2	40
3	70
4	100
5	110

partícula máxima

Fuente: Laboratorio de Geología de Cantera, Cempro SM.

Procedimiento para realización de análisis de fineza con tamizador de corriente de vacío

Este procedimiento describe los pasos a seguir para determinar el porcentaje de retenido en un determinado tamiz.

Descripción del procedimiento

- Se pesan 5 gramos de la muestra a analizar en un vidrio de reloj limpio, o la cantidad determinada por la especificación del equipo.
- 2. Se selecciona y limpia el tamiz a usar, golpeando suavemente a los lados del tamiz para liberar los posibles finos que estén en la malla.
- 3. Se ingresa el tiempo deseado al tamizador automático y se coloca el tamiz sobre la base del tamizador.
- 4. Se toma el vidrio de reloj y se descarga uniformemente sobre el tamiz, cubriendo la mayor área posible.
- Se coloca la tapadera del tamiz y se inicia el ciclo de vacío del tiempo requerido. El tiempo estándar es de 240 segundos para la mayoría de pruebas, presionando el botón correspondiente para el encendido del tamizador.
- 6. Al terminar el ciclo deseado, se voltea el tamiz de forma que el material caiga sobre una hoja de papel, la cual recolecta el retenido que no pasó.
- 7. El retenido colectado se descarga en un vidrio de reloj limpio y se determinan los gramos de material.
- 8. El porcentaje de retenido se obtiene con la siguiente ecuación:

%Ret = Pret X Ftamiz (Ec. 16)

Procedimiento para determinación de óxidos por XRF

Este procedimiento describe los pasos a seguir para la obtención de los perfiles de óxidos por fluorescencia de rayos X.

Materiales utilizados

Balanza marca Mettler con capacidad máxima de 500.0g ± 0.050g Analizador de Rayos X marca Thermo Crisol de Platino / oro con capacidad de 25ml Molde de Platino / oro con diámetro de 32 mm Brochas de 2" y 4" Estufa eléctrica marca Thermolyne, con calentamiento hasta 500 °C Fundidora automática de pastillas marca Claisse Crisol de Platino/Oro, 25ml 30g Molde de Platino/Oro, 5% 48g Borato de litio con bromuro de litio Guantes de nitrilo para el manejo de reactivos químicos Ultrasonido para lavados

Descripción del procedimiento

Preparación de muestras con fundidora automática:

1. Se requiere conocer la pérdida al fuego previo a realizar este procedimiento.

 Pesar materiales y fundente utilizando balanza analítica, dentro de un crisol de platino-oro. Se utiliza una relación de 4.8035 g de fundente más 0.4365 g de muestra en base a PF (relación 11:1).

Tabla XXVIII. Tamaño de muestra a obtener basado en el tamaño de partícula máxima

Tamaño de molde (mm)	Fundente (g)	Muestra en función de PF (g)
32	4.8035	0.4365

Teniendo los gramos totales en función del PF, dado en la ecuación 17:

Gramos totales = 43.65 / (100 – PF) (Ec. 17)

- 3. Montar el crisol de platino-oro en la pinza del equipo.
- Montar el molde de platino-oro en la pinza del equipo de fundición. Limpiar el molde y el crisol.
- 5. Encender el equipo. Luego encender los interruptores de los mecheros necesarios según número de pastillas a preparar.
- Colocar pieza que soporta los crisoles de platino-oro en posición de preparación. Presionar la tecla de inicio.
- Al final de la preparación, el equipo se apaga automáticamente. Las muestras se dejan enfriar 4 minutos.
- 8. Apagar campana de extracción de gases.
- Finalmente se lavan los crisoles y moldes. Se hace utilizando el ultrasonido para lavados. Introducirlos en solución de detergente, preparada con 20 ml de detergente y 100 ml de agua y colocar en el ultrasonido durante 5 minutos.
- 10. Las pastillas fundidas se hacen pasar por el analizador de rayos X, el cual a través de una interfaz visual en una computadora personal, muestra la composición porcentual de los óxidos analizados.

Procedimiento para determinación de la pérdida al fuego

Este procedimiento describe los pasos a seguir para la obtención de la pérdida al fuego de las muestras analizadas.

Materiales utilizados

Mufla con temperatura de 950 ± 50°C Mufla con temperatura de 600 ± 50°C Balanza analítica con capacidad de 200 g ± 0.1 mg Crisol de platino con capacidad de 15 a 30 ml Crisol de porcelana de 15 ml Desecadora con desecante Pinza para crisol Pieza de plástico para enderezar los crisoles Guantes de kevlar de manga larga para alta temperatura Careta de protección Bata de cuero

Descripción del procedimiento

- Pesar 1.000 g de muestra en balanza analítica y colocarlo en un crisol de platino. Anotar el peso combinado de muestra y crisol más tapadera (peso 1).
- 2. Enfriar en desecadora durante 5 minutos aproximadamente. Pesar en balanza analítica (peso 2).

- 3. Cubrir el crisol con tapadera y quemar a $950 \pm 50^{\circ}$ C por 30 minutos. Evitar tocar el material dentro del crisol, con la punta de las pinzas.
- 4. Enfriar en desecadora durante 5 minutos aproximadamente. Pesar en balanza analítica (peso 3).
- 5. Calcular el resultado final y reportar resultado.

El dato final se calcula mediante la siguiente fórmula:

Preparación de muestras de materiales de canteras

Este procedimiento describe los pasos a seguir para la preparación de muestras obtenidas de la recolección de material de la cantera para realizarles un análisis de composición química. La secuencia a seguir es en el orden de los equipos que son mencionados.

Materiales utilizados

Cuarteador de marimba de aperturas variables Bandejas Pala Trituradora de quijadas con no más de 1/4" de abertura. Molino de discos de anillos capaz de moler a mesh 30 Espátulas de metal Estufa Brocha Antiaglutinante (trietanolamina) Bolsas plásticas Masking tape y marcadores

Descripción del procedimiento

Cuarteado de muestras

Para realizar este método se necesita que la muestra sea de un tamaño mayor a 1/2 pulgada de diámetro o se encuentre húmeda.

- Se forma un volcán con el material tratando que quede con una altura no mayor de 1/4 del diámetro.
- 2. Se corta el material formando una cruz de manera que queden cuatro partes iguales.
- 3. Luego se toman dos partes de las cuatro, las partes son tomadas en forma cruzada.
- 4. Se juntan esas dos partes y se homogenizan para formar un nuevo volcán.
- 5. Se realiza nuevamente esta secuencia hasta que se cuente con el mínimo aproximada de muestra necesaria según la tabla no. 21.

Equipos de reducción de tamaño de partícula

Trituradora de quijadas

- 1. El ingreso de material a la trituradora de quijadas se hace para que éste quede reducido a un máximo de tamaño de partícula de 1/2 pulgada.
- 2. Se descarga lentamente el material desde la bolsa que contiene la muestra.
- Se recupera el material triturado en una bandeja, la cual se descarga sobre el cuarteador de marimba, de donde se recupera una cantidad en otra bandeja. Se usa una espátula cuidadosamente para hacer caer material hacia las mandíbulas, en caso de atoramiento.

Molino de discos

- 1. El material obtenido de la trituradora de quijadas se ingresa al molino de discos.
- 2. Se descarga el contenido de las bandejas hacia la boca del molino.
- 3. Se obtiene material molido en una bandeja, cantidad que se cuartea nuevamente en el cuarteador de marimba.
- 4. La cantidad final obtenida se guarda en doble bolsa plástica y se identifica.

Molino de anillos

- Los materiales a los cuales es necesario hacerles análisis de óxidos por fluorescencia de rayos X, es necesario molerlos en el molino de anillos, usando material seco que haya pasado por el molino de discos.
- La muestra debe dejarse dispersa en una bandeja y meter a una mufla a 80 °C por 5 minutos.
- 3. Se toma una muestra de 50 gramos y se coloca en el compartimiento del molino y se le agregan 2 gotas de trietanolamina al material.
- 4. Se cierra la cajuela del molino y se deja moler por 1 minuto.
- 5. Se abre la cajuela y se saca el material pulverizado a una hoja de papel, removiendo con una brocha el material que queda en la cajuela.
- 6. Limpiar cuidadosamente la cajuela del molino antes de preparar cualquier otra muestra.
- 7. El material se vierte desde la hoja hacia una pequeña bolsa plástica, se cierra y se identifica.



Figura 31. Diagrama representativo de la secuencia de molienda

Contenidos porcentuales de la fase líquida en clínker respecto a los cambios del módulo de fundentes MA

Tabla XXIX. Contenidos porcentuales del fase líquida en clínker respecto a los cambios del módulo de fundentes MA, siendo estos 2.0, 1.25 y 0.64 respectivamente

Temperatura (°C)	MA = 2.0	MA = 1.25	MA = 0.64
1340	18.3	21.1	0.0
1400	24.3	23.6	22.4
1450	24.8	24.0	22.9

Fuente: Pyroprocess Training, CP PT 001, Pág. 41.

Diagrama de Ishikawa

Figura 32. Diagrama de Ishikawa para la resolución del problema de tesis



Cuadro de requisitos académicos para la resolución del problema planteado de tesis



Figura 33. Requisitos académicos para la resolución del problema de tesis